Année 1962 No d' ordre : 137

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

ROBERT SCHUFFENECKER

INGENIEUR - CHIMISTE E.S.C.I.L

Licencié - ès - Sciences

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L' ETUDE DU MECANISME DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES FORMIATES DE CUIVRE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 Avril 1962

devant la Commission d' Examen :

MM. PRETTRE Président

CH. EYRAUD
S. J. TEICHNER
Y. TRAMBOUZE } Membres du Jury

Année 1962 No d' ordre : 137

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

ROBERT SCHUFFENECKER

INGENIEUR - CHIMISTE E.S.C.I.L

Licencié - ès - Sciences

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L' ETUDE DU MECANISME DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES FORMIATES DE CUIVRE

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 Avril 1962

devant la Commission d' Examen :

MM. PRETTRE Président

CH. EYRAUD

S. J. TEICHNER } Membres du Jury

Y. TRAMBOUZE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0003

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthode Mathématiques de la physique
EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
DREUX	Chimie Organique
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire

..../.....

Professeurs sans chaire

MM.	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie Minérale
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

****

A mon Maître, M. PRETTRE

Membre correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage
de mon profond respect
et de ma vive gratitude.

A MES PARENTS .

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME

DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES FORMIATES DE CUIVRE

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté dans les laboratoires de la Chaire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et de l'Institut de Recherches sur la Catalyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à leur Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Nous sommes heureux de dire notre très vive reconnaissance à Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, sous la direction duquel ce travail a été entrepris, pour l'intérêt constant et extrêmement attentif qu'il a manifesté tout au long de ces recherches.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches, et tout particulièrement à Monsieur LONG, Directeur à ces Services, qui a témoigné d'une attention constante à notre égard.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici à Monsieur le Professeur J. COLONGE et à ses collaborateurs tous nos remerciements pour l'accueil qui nous a toujours été réservé dans son laboratoire et pour le soin avec lequel les nombreuses analyses organiques ont été effectuées. Que Monsieur IMELIK, Maître de Recherches au C.N.R.S. veuille trouver ici l'expression de notre gratitude pour les remarques judicieuses qu'il nous a prodiguées.

Nous remercions vivement Monsieur PERRIN et notre cama-

rade GRAVELLE de l'aide féconde qu'ils ont su nous apporter.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PRETTRE, EYRAUD, TEICHNER et TRAMBOUZE d'avoir accepté d'être les Membres de notre jury.

Nous ne saurions oublier le climat empreint de sympathie qu'ont su créer tous nos camarades de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

INTRODUCTION

L'une des techniques les plus fréquemment utilisées à la production des solides divisés doués d'activité superficielle est la décomposition thermique de produits minéraux à température modérée. Ce type de réaction peut se schématiser par l'équation :

$$\text{Solide} \longrightarrow \text{solide} + \text{gaz}$$

Malgré le grand nombre de travaux publiés sur cette préparation, peu de chercheurs se sont attachés à définir le mécanisme même de la décomposition et les propriétés superficielles des solides engendrés.

Parmi ceux-ci, BACHELARD (1) au cours de l'étude de la décomposition du formiate de nickel, trouve que la majeure partie de la dissociation suit la loi cinétique d'ordre 2/3 qui caractérise les processus topochimiques se développant de la périphérie vers le coeur de chaque grain. Une série de manipulations faites en présence de gaz carbonique le conduit à admettre l'existence d'oxyde de nickel comme stade intermédiaire de la dissociation. Néanmoins, ces deux étapes de la décomposition: formation et réduction de l'oxyde de nickel, ne sont pas les seuls phénomènes régissant la cinétique de thermolyse du formiate de nickel. BACHELARD montre en outre l'influence de la forme de la nacelle, de la pureté des réactifs, de l'atmosphère gazeuse dans laquelle est conduite la dissociation, et enfin de la granulométrie du réactif.

Ainsi un certain nombre de paramètres déterminent le mécanisme et la cinétique de décomposition des solides. On ne peut donc s'étonner d'une grande divergence dans les résultats publiés par les auteurs qui se sont intéressés à la décomposition thermique

des solides minéraux.

Dès 1925 CONSTABLE (2)(3)(4) utilise les sels cuivriques d'acides organiques, formiate, acétate, oxalate pour élaborer des catalyseurs à base de cuivre métallique. C'est à RIBAN (5) que l'on doit la première esquisse d'un schéma de décomposition. En particulier, il signale l'apparition d'un miroir de cuivre au cours de la thermolyse du formiate cuivrique. D'après BERTRAND (6)(7) et ZELINSKY (8) ce miroir serait dû à la formation du cuivre carbonyle $Cu(CO)_3$, qui, volatil, irait se décomposer sur les parois du tube laboratoire. Cette hypothèse semble cependant peu vraisemblable car MOND et HEBERLEIN (9) n'observent aucun miroir lorsqu'ils traitent un mélange d'oxydes de cuivre par un courant d'oxyde de carbone, encore que , dans les mêmes conditions, BLOOM (10) ait trouvé un dépôt de cuivre. Quoiqu'il en soit, il importe peu pour nous de savoir s'il existe ou non un composé du type $Cu(CO)_3$, car rien ne prouve qu'un tel produit soit celui qui se forme lors de la décomposition du formiate cuivrique.

Le premier schéma réactionnel fut proposé par KOHLSCHÜTTER et CHRISTEN (11).

$$Cu(HCOO)_2 \longrightarrow Cu\,C_2O_4 + H_2 \qquad (I)$$

puis $$Cu\,C_2O_4 \longrightarrow Cu + 2\,CO_2 \qquad (2)$$

Ce mécanisme est basé sur les travaux de KAUFMAN (12) qui lors de l'étude de " l'autoréduction des formiates" estime que l'obtention de métal est dûe à une réduction de l'oxyde formé, soit par CO, soit par H_2. La méthode générale d'étude consiste à chauffer le produit et à recueillir les gaz dégagés afin de les analyser. Ce mode opératoire a été utilisé en particulier par BECUE (13) entre 170 et 300°C. Cet auteur ne donne pas de mécanisme à proprement parler, mais observe qu'il se dégage surtout du CO_2 au début de la réaction et que, à la fin de la décomposition, le rapport CO_2/H_2 tend vers 2. Il signale aussi la formation sous vide d'un miroir de cuivre dès

175°C et en accord avec KOHLSCHÜTTER et CHRISTEN, montre que ce miroir ne se forme pas à partir de formiate cuivrique anhydre.

KELLER et KOROSY (14)(15) semblent avoir été les premiers à émettre l'idée de la formation de formiate cuivreux lors de la décomposition du formiate cuivrique. Ils le décomposent à 200°C dans un tube horizontal sous un courant de gaz "non oxydant" qui facilite le transport du produit volatil hors de la zone chaude. Des déterminations microanalytiques prouvent qu'il s'agit de formiate cuivreux. Ayant examiné les produits de décomposition du formiate cuivrique, ils proposent le schéma réactionnel :

$$Cu(HCOO)_2 \longrightarrow Cu + HCOOH + CO_2 \qquad (3)$$

D'après eux 80 % de la réaction suit cette équation. Le reste devrait procéder d'un mécanisme faisant intervenir le formiate cuivreux. Pour expliquer la présence de CO, ils admettent que la formation de HCOOCu se fait suivant le schéma:

$$2\,Cu(HCOO)_2 \longrightarrow 2\,CuHCOO + CO + CO_2 + H_2O \qquad (4)$$

Mais ils n'arrivent pas à établir que la quantité de cuivre volatilisée correspond à la quantité de CO recueillie.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur la décomposition thermique des formiates de la série Mn - Cu, KORNIENKO (16)(17)(18) a examiné le comportement du formiate de cuivre. Cet auteur utilise aussi la méthode volumétrique conjointement avec l'analyse des gaz. Il applique aux données expérimentales l'équation topocinétique d'EROFEIEV (19). Selon lui, la réaction fondamentale est la rupture des liaisons C-O et Me-O dans le réseau cristallin du formiate. S'appuyant sur les travaux expérimentaux de KANIEWSKAÏA , SHEMIAKINA et BAMDASSE (20) relatifs à la décomposition de sels organiques il examine le mécanisme de décomposition des formiates. D'après lui on peut discerner les phénomènes élémentaires suivants:

a) Sous l'action des fluctuations thermiques, l'électron externe de l'ion formiate passe dans la zone de conductibilité. De ce fait il perd son affinité pour le groupe HCOO•

b) Cet électron est ensuite capté par l'ion métallique pour restituer le métal.

$$(5)\quad Cu(HCOO)_2 \longrightarrow Cu + 2\,HCOO^{\bullet} + \Delta H_1$$

Calculant ΔH_1 il trouve -117 Kcal/Mole

Dans le cas d'une décomposition se produisant avec formation d'oxyde, l'acte primaire est la rupture de la liaison entre l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène lié au métal

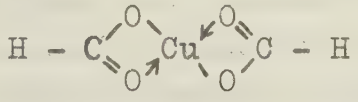
$$(6)\quad Cu(HCOO)_2 \longrightarrow CuO + HCO^{\bullet} + HCOO^{\bullet} + \Delta H_2$$

$$\Delta H_2 = -49 \text{ Kcal/Mole}$$

Comparant les valeurs de ΔH_1 et ΔH_2, il en déduit que le stade oxyde est le plus probable. Procédant ensuite à une étude cinétique de la série des formiates du manganèse au cuivre, il trouve une analogie entre les résultats obtenus, mais en prenant le temps total de décomposition comme variable cinétique. Fort de cette ressemblance, il raisonne alors sur un formiate particulier pour en tirer une relation générale. Il montre qu'au cours de la décomposition du formiate de manganèse on obtient surtout du protoxyde et il conclut: "Si on admet que la formation du métal est une réaction primaire, on est amené à considérer la formation des oxydes comme un processus secondaire. On peut alors se poser la question: pourquoi le métal qui se trouve dans le réseau cristallin à l'état ionique doit-il tout d'abord se transformer en atome métallique pour être ensuite réoxydé ? Ne serait-il pas plus exact de supposer que pendant la première étape de la réaction, le métal reste dans le réseau cristallin à l'état ionique ? et dans le cas de formiates évoluant jusqu'au métal dire que c'est l'oxyde de carbone qui est responsable de la réduction ".

La mise au point de catalyseurs d'hydrogénation et de déshydrogénation a amené ZAPIETAL, JODLICKA, et RUZICKA (21) à déterminer certaines caractéristiques de la décomposition du formiate de cuivre. D'après eux le formiate de cuivre donne lieu à une décomposition exothermique qui débute à 170°C au cours d'un chauffage en montée linéaire de température de 10°/minute.

KORÖSY (23) étudiant le paramagnétisme du formiate cuivrique, constate que sa valeur est 20 à 30 % plus faible que la valeur théorique qui peut être calculée à partir du moment paramagnétique de l'ion cuivrique. Il rejoint ainsi les travaux effectués par AMIEL, DIXMIER, PLOQUIN et VERGNEAU (24)(25)(26)(27) qui, s'appuyant sur le fait que les ions cuivriques ne sont bleus que lorsque le composé du cuivre a une structure tétracoordinée, proposent comme formule du formiate anhydre :



KORÖSY conclut ainsi : "La couleur bleue profonde du formiate de cuivre, doit être attribuée à une liaison dative entre l'oxygène du groupe C = O et l'ion cuivrique, ce qui pourrait expliquer la facilité avec laquelle se forme le formiate cuivreux ".

Ainsi sommes-nous placés devant un grand nombre de données expérimentales et théoriques qui peuvent se résumer ainsi :

- Mécanisme de KOHLSCHÜTTER et CHRISTEN

$$(H\,COO)_2\,Cu \longrightarrow C_2O_4\,Cu + H_2 \qquad (I)$$

$$C_2O_4\,Cu \longrightarrow Cu + 2\,CO_2 \qquad (2)$$

- Mécanisme de KELLER et KORÖSY

$$(H\,COO)_2\,Cu \longrightarrow Cu + HCOOH + CO_2$$

(80% de la réaction) (3)

$$2\ (HCOO)_2\ Cu \longrightarrow 2\ HCOO\ Cu + H_2O + CO + CO_2 \quad (4)$$

et

$$_2HCOO\ Cu \longrightarrow 2\ Cu + H_2 + {}_2CO_2 \quad (5)$$

- Mécanisme de KORNIENKO

$$(HCOO)_2\ Cu \longrightarrow CuO + HCO^{\bullet} + HCOO^{\bullet} \quad (6)$$

Puis réduction de CuO par CO après réarrangement des radicaux.

Dans la présente étude, nous nous proposons de confirmer ou d'infirmer ces résultats, voire même de proposer un mécanisme nouveau. Pour cela nous abandonnons la technique commune à tous ces auteurs et qui consiste à mesurer périodiquement l'augmentation de pression dans une enceinte close où le solide poursuit son évolution. En effet ce mode opératoire appelle quelques remarques. Il faut craindre, en particulier, une inhibition de la réaction par les gaz qui restent au contact du réactif et peut-être aussi un effet de décomposition ou de recombinaison des produits gazeux au contact du cuivre formé (nous pensons à la décomposition de l'acide formique qui pourrait apparaître). Ensuite, d'une manière plus générale, la mesure de faibles pressions est toujours assez imprécise. Par contre, la lecture de pressions plus élevées, assurément plus correcte peut nécessiter la mise en oeuvre de quantités importantes de matière première. Il faut alors compter avec la diffusion capable de régir la vitesse de transformation et avec les inégalités de température dans la masse. Puisque la décomposition du formiate cuivrique entraine une diminution de poids de ce solide, il est tout aussi logique d'utiliser la thermogravimétrie pour suivre l'évolution de ce phénomène.

Après un rapide exposé des principales techniques utilisées, nous étudierons dans un deuxième chapitre la réaction dans son ensemble. Dans le troisième chapitre après une étude cinétique de la décomposition thermique sous vide du formiate cuivrique nous proposerons un mécanisme réactionnel mettant en lumière la forma-

tion transitoire d'un composé instable et l'influence de la phase produite sur la décomposition du réactif. Au cours du quatrième chapître, nous examinerons la décomposition du formiate cuivreux, montrant l'analogie de sa décomposition avec celle du formiate cuivrique ce qui nous permettra de préciser le mécanisme proposé. Enfin dans le cinquième et dernier chapître, nous étudierons l'évolution texturale du produit au cours de sa décomposition et l'influence de divers paramètres sur la cinétique de décomposition du formiate. Il nous sera alors possible de coordonner l'ensemble de nos résultats et d'aboutir à des conclusions valables.

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

La décomposition thermique du formiate de cuivre libérant des composés volatils, l'emploi de la thermogravimétrie est particulièrement efficace pour suivre l'évolution du phénomène. Nous l'avons utilisée en montée linéaire de température pour déceler les zones de réactivité importante et en paliers isothermes pour étudier la vitesse des réactions.

I - THERMOGRAVIMETRIE

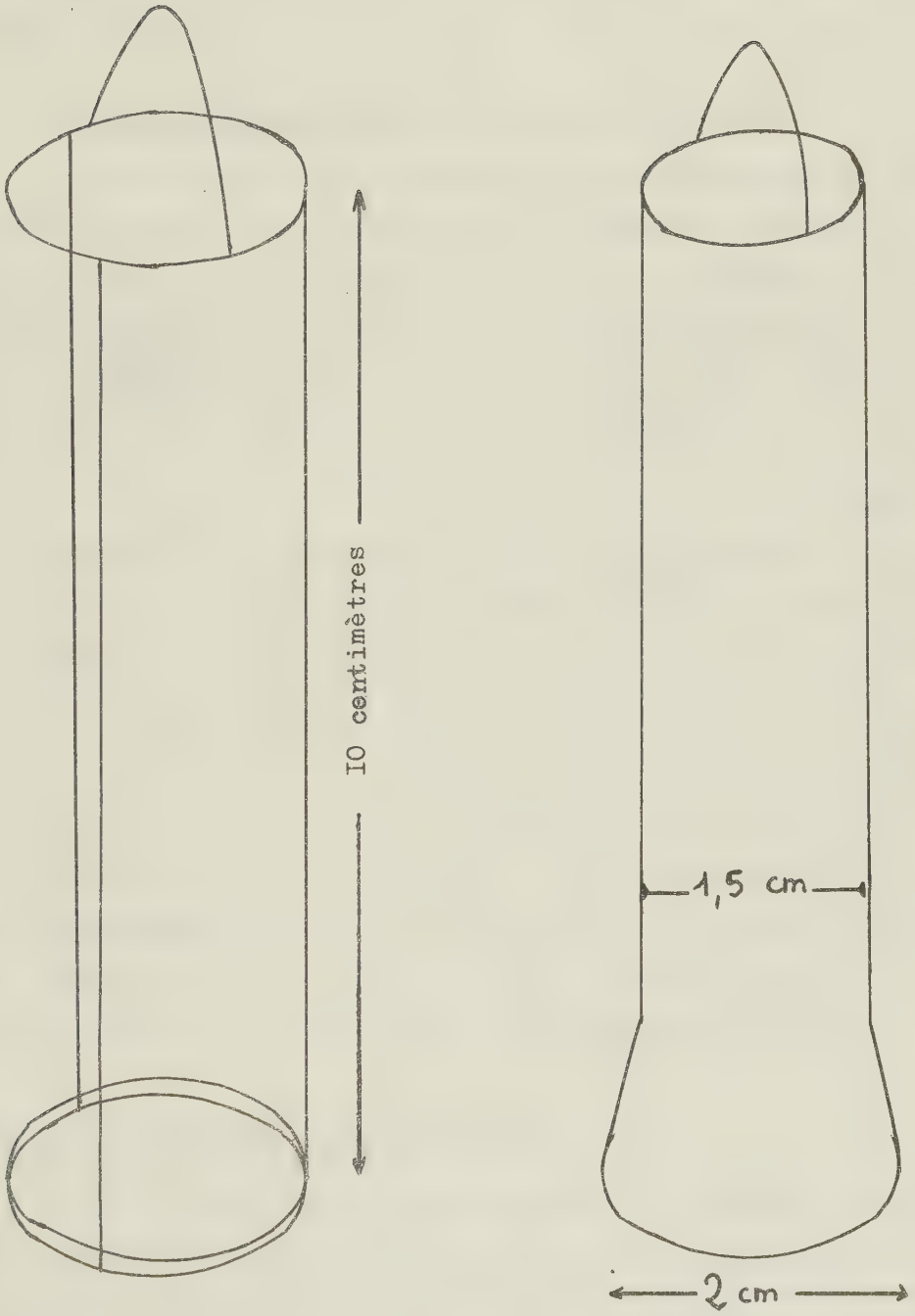
a) Thermogravimétrie sous la pression atmosphérique en montée linéaire de température.

Nous avons utilisé une balance "CHEVENARD" à enregistrement mécanique, fabriquée par la Société A.D.A.M.E.L. L'élévation de température est commandée par un "programmeur Chevenard". La reproductibilité du protocole thermique est satisfaisante, les premières expériences effectuées à une vitesse de chauffe de 1°/minute limitant leur ambition à décrire l'allure générale du phénomène. Dans cet appareillage furent réalisées des thermogravimétries sous azote, hydrogène, air, gaz carbonique.

b) Thermogravimétrie sous vide en montée linéaire de température.

L'étude sous vide a été faite dans la thermobalance "UGINE-EYRAUD" , la montée de température étant contrôlée par réglage manuel de l'intensité du chauffage du four à l'aide d'un rhéostat. Au cours de ces traitements sous vide il se forme un pro-

FIGURE 1



duit volatil qui, évidemment s'échappe de la nacelle, risque de se déposer et de se décomposer sur les parois du tube extérieur. Pour éviter que le départ de ce produit augmente la perte de poids, nous utilisons une nacelle de forme haute schématisée dans la figure I (nacelle de droite).

c) Thermogravimétrie isothermes sous vide

Nous avons étudié sous un vide dynamique poussé(10^{-4}mm de Hg) la décomposition thermique du formiate cuivrique. Il nous a semblé judicieux d'utiliser ici aussi la balance à équilibrage magnétique de CHARLES et YVAN EYRAUD (28) décrite par GOTON (29) TURLIER (30) BACHELARD (1) et ANTOLINI (31). Les échantillons sont chauffés à l'aide d'un four de 20 ohms refroidi par une circulation d'eau. La régulation de température est assurée par un "sensilab du type T". La température est repérée à l'aide d'un thermocouple placé au niveau du produit dans le tube laboratoire. Il est constitué de deux fils de 5/10 mm d'alliage chromel et alumel convenablement étalonné. L'isolement des fils constituants le thermocouple est assuré par une armature en verre Pyrex. La principale cause d'erreur de la pesée réside dans le fait que la loi exprimant les variations de la masse en fonction des forces électromotrices appliquées à l'équilibrage, n'est qu'une relation approchée. Cette équation s'écrit $\Delta p = K (X^2-Y^2)$, dans laquelle X et Y sont les tensions correspondantes à la variation Δp de poids. Dans une zone où Δp varie de 10 à 50 mg, K n'est constant qu'à 1 % près. Cette imprécision limite la valeur des informations obtenues.

II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le but de cette technique est de mettre en évidence les réactions en phase solide et les transformations structurales, plus généralement, tout processus susceptible de dégager (ou d'absorber) de la chaleur. Le principe de la méthode consiste à chauffer l'échantillon à étudier et tracer une courbe $\Delta T = f(T)$, ΔT étant

la différence de température entre l'échantillon et un témoin.

a) Analyse thermique différentielle classique :

Nous avons effectué quelques essais d'analyse thermique différentielle avec l'appareillage décrit par WEILL (32) et ANTOLINI (31). Nous avons obtenu des écarts de température entre l'échantillon et le produit témoin dont l'amplitude est très faible. Les résultats sont de ce fait peu exploitables.

b) Microanalyse thermique différentielle

Cet appareillage réalisé par PERRIN (33) est sensiblement identique à celui décrit par MAZIERES (34)(35). Il permet d'opérer sur des échantillons de l'ordre de 1 mg et sous atmosphère contrôlée.

La figure 2 précise le montage utilisé. A et B sont les soudures d'un thermocouple différentiel en platine-platine rhodié à 10 % de 0,04 mm de diamètre. La soudure B sert de référence alors que la soudure A, de forme spéciale reçoit l'échantillon. La soudure C du deuxième thermocouple repère la température. A, B et C sont montées symétriquement les unes par rapport aux autres. Les masses métalliques D et D' ont pour but d'uniformiser la température autour des thermocouples. Le chauffage est réalisé par un four électrique f de 1.000 watts à double bobinage non inductif. On peut balayer l'ensemble de l'appareil à l'aide d'un courant gazeux?

Ce montage très sensible permet de repérer des pics correspondants à des effets thermiques très faibles n'entrainant qu'un écart de température de 1/10 de °C.

III - DETERMINATION DES SPECTRES DE DIFFRACTION X

Nous avons obtenu des spectres de diffraction X de quelques composés cristallisés rencontrés au cours de cette étude, soit comme réactifs, soit comme composés intermédiaires, soit comme produit de réaction.Deux techniques principales ont été mises en oeuvre:

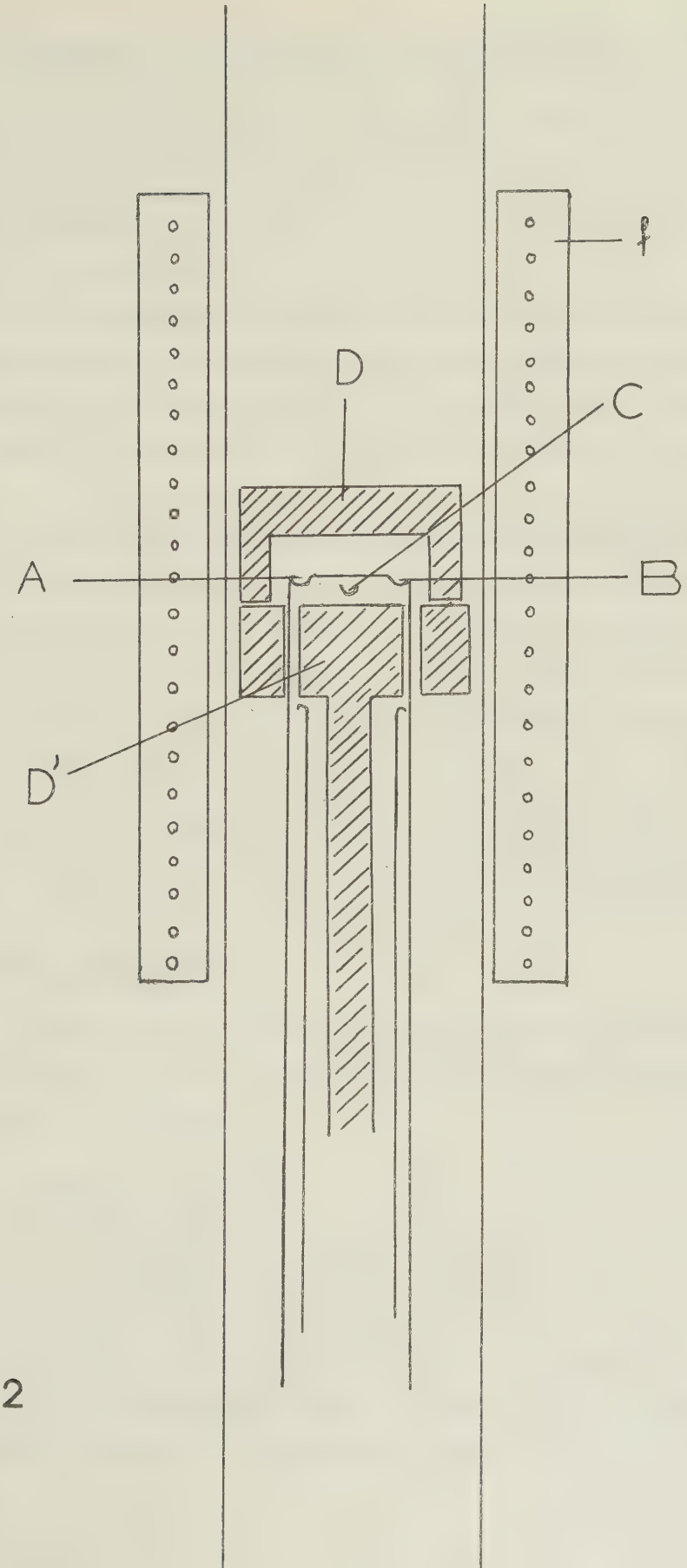


FIGURE 2

a) Méthode des poudres de DEBYE-SCHERRER :

Les cristaux finement broyés, sont fixés sur une aiguille de Pyrex très fine enduite de vaseline, dont les raies de diffraction sont connues. L'appareil de rayons X utilisé est équipé d'une anticathode en cuivre. Le tube cathodique est soumis à une tension de 30.000 volts et il débite 10 mA.

Un diagramme de diffraction X étant enregistré sur un film photographique, de simples mesures linéaires permettent, connaissant les caractéristiques de la chambre, de calculer les distances interréticulaires correspondant à chaque raie de diffraction:

b) Emploi du diffractomètre à compteur GEIGER-MULLER :

Le diffractomètre est monté sur un appareil équipé d'une anticathode au cobalt. Le tube cathodique est soumis à une tension de 35.000 Volts et débite 7 mA. L'emploi d'un diffractomètre proportionnel monté sur un galvanomètre BERTHOLD permet d'étudier la répartition angulaire de l'énergie diffusée.

L'inconvénient principal du procédé est de nécessiter au moins un gramme de produit, alors que quelques milligrammes suffisent pour l'application de la technique DEBYE-SCHERRER.

IV - ANALYSES CHIMIQUES

Afin de déterminer la proportion de certaines individualités présentes dans les produits ou les réactifs, on a eu recours à des méthodes chimiques.

a) Dosage du cuivre :

La détermination du cuivre a été faite par électrolyse. Si l'on part d'une solution de sel cuivrique, l'addition de 5 cm3 d'acide sulfurique concentré, pour un volume total de solution de 250 cm3, permet un dépôt rapide de cuivre. L'addition de 1 cm3 d'acide nitrique concentré donne au dépôt une couleur plus brillante et adhérant mieux à l'électrode, comme l'ont précisé FOERSTER

(36) LASSIEUR (37) CHARLOT et M^lle BEZIER (38). Les dosages ont été effectués à l'aide d'un appareil Prolabo type 4.408 C. Le cuivre se dépose sur une cathode à panier à deux branches en platine irridié. L'anode est du même alliage, mais a une forme en H. Elle sert d'agitateur.

b) Dosage de carbone et hydrogène par la méthode de DUMAS:

Les diverses analyses organiques dont on trouvera les résultats dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire de microanalyse élémentaire dirigé par M. le Professeur J. COLONGE.

c) Dosage de l'acide formique :

Si on conduit le dosage comme l'indique TREADWELL (39) par le permanganate de potassium en milieu alcalin, avec un excès de carbonate de soude

$$2\ MnO_4^- + 3\ HCOO^- + OH^- \longrightarrow 3\ CO_3^- + 2\ H_2O + 2\ MnO_2$$

le point de virage est très difficile à définir (le bioxyde de manganèse marron gène l'appréciation de la décoloration du permanganate). Par contre, si on ajoute un excès de permanganate en milieu alcalin, en laissant déposer le bioxyde pendant une nuit, il est possible de le filtrer puis de revenir en milieu acide à l'aide d'acide sulfurique et de doser l'excès de permanganate par l'acide oxalique.

Pour recueillir l'acide formique dégagé lors de la décomposition, nous avons utilisé le montage de la figure 3. Les gaz s'échappant du solide en décomposition sont entrainés par un courant d'azote et vont barbotter dans une solution de carbonate de sodium. Celui-ci fixe l'acide formique. Le four est régulé à l'aide d'un thermomètre à contact. Un thermocouple permet de connaître la température de l'échantillon. Un remplissage de billes de verre facilite la mise en température de l'azote.

APPAREIL SERVANT A RECUPERER HCOOH

issu de la dissociation

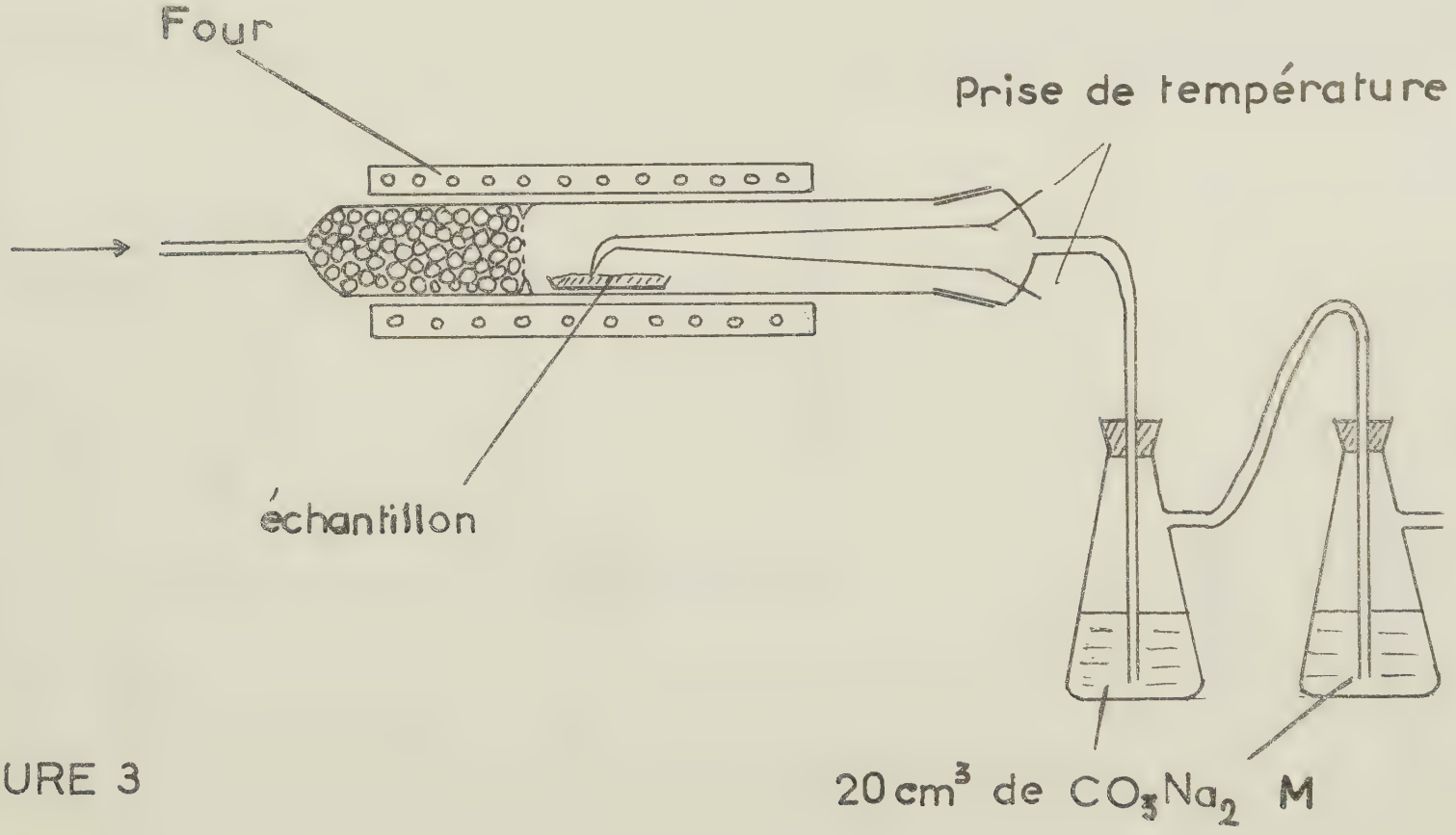


FIGURE 3

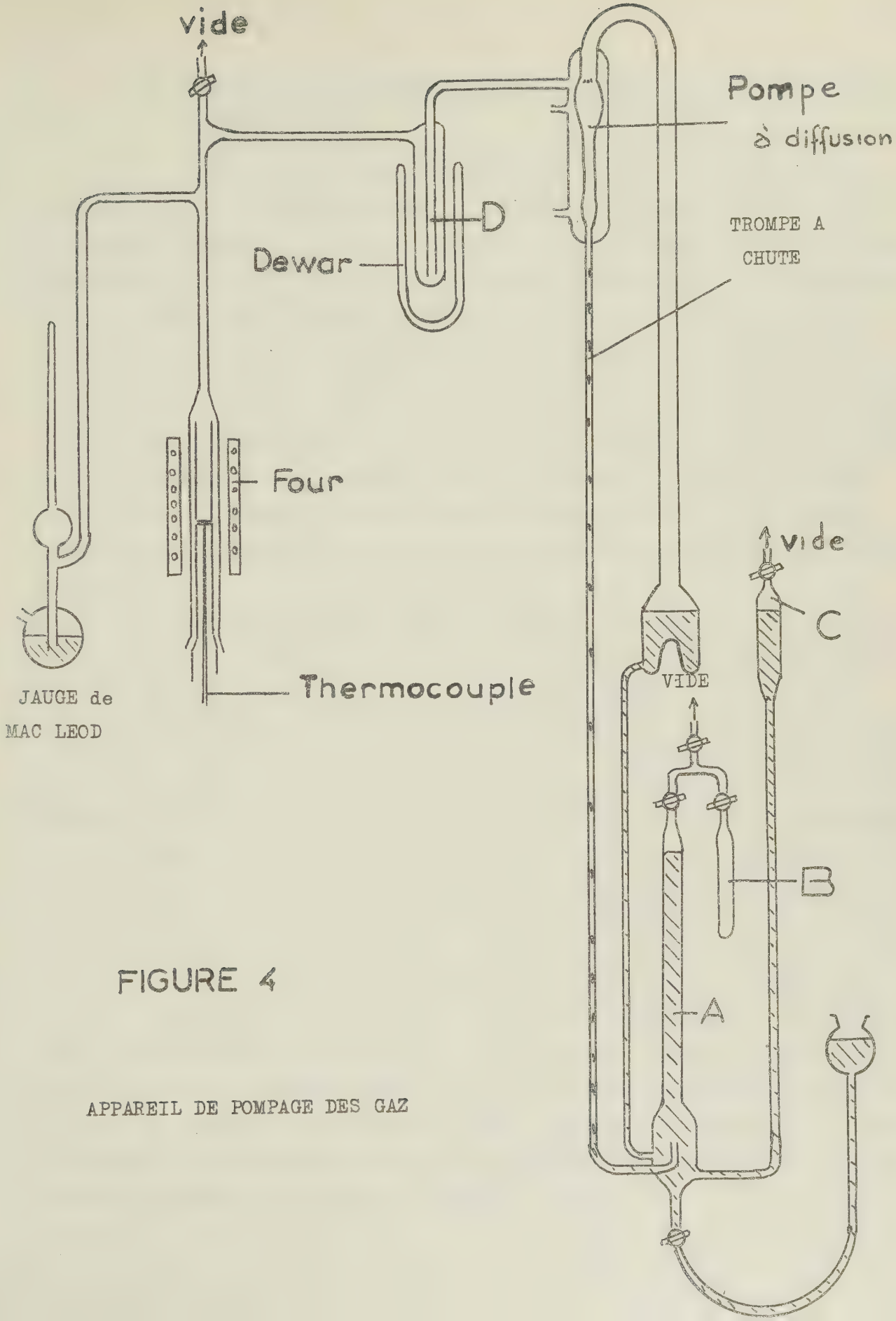


FIGURE 4

APPAREIL DE POMPAGE DES GAZ

d) Analyse de la phase gazeuse libérée par le produit en décomposition

Outre l'acide formique, il se dégage du solide du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Pour éviter de laisser ces gaz en contact avec le cuivre formé, nous les avons pompés au fur et à mesure de leur apparition grâce à une technique mise au point par PUDDINGTON (40).

Il s'agit d'une pompe à diffusion de mercure suivie d'une trompe à chute (figure 4). Les gaz sont recueillis dans une burette A. On lit la pression à l'aide du tube C, on peut connaître ainsi à chaque instant le volume exact recueilli, ramené aux conditions normales de température et de pression. Un piège D permet d'opérer en présence d'un mélange réfrigérant. Une jauge de Mac Leod est utilisée pour contrôler la pression dans l'enceinte réactionnelle.

Une ampoule amovible B complète l'ensemble et sert à faire des prélèvements de gaz en vue de leur analyse chromatographique. Le chromatographe est un appareil commercial GRIFFIN et GEORGES à cellules à résistances. La séparation chromatographique est faite sur une colonne de silicagel. Le système d'injection est analogue à celui décrit par VAN de CRAATS (41) et repris par de MOURGUES (42). Le gaz porteur utilisé ici est un mélange d'hydrogène et d'azote (3 parties d'H_2 pour 1 d' N_2). Il a une conductibilité thermique intermédiaire entre celle de l'hydrogène d'une part et celles du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone d'autre part. L'hydrogène et l'azote n'étant pas retenus sur le silicagel à la température ambiante, le fractionnement de la colonne n'est pas modifié. Le dosage est fait par comparaison avec des gaz étalons, c'est-à-dire qu'on injecte dans la colonne un certain volume de notre gaz puis le même volume de CO_2 pur puis d'hydrogène pur, puis CO pur. La réponse du détecteur étant linéaire en fonction du volume injecté le rapport de la hauteur de nos deux pics donne le pourcentage de gaz contenu dans l'échantillon.

V - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

a) Préparation du formiate cuivrique anhydre :

On l'obtient facilement par action de l'acide formique pur RP sur du carbonate de cuivre pur du commerce. Le gaz carbonique est déplacé et la réaction est complète à condition d'opérer avec un excès d'acide de 10 %. On essore sur verre fritté et on lave les cristaux à l'alcool éthylique à 95° (GAUTHIER) (43).

Le dosage des éléments nous a donné:

% Cuivre théorique:	41,37	% Cuivre trouvé	41,40
% C " :	15,63	% C "	15,6
% H " :	1,30	% H "	1,27

b) Préparation du formiate cuivrique tetrahydraté :

Ce sel s'obtient facilement par refroidissement de solutions concentrées légèrement acides de formiate de cuivre. Après filtration pour éliminer les sels basiques éventuellement présents, on verse la solution dans un bécher, un refroidissement lent donne de gros cristaux. Ils sont conservés en flacon bouché , car ils se déshydratent assez rapidement à l'air (GAUTHIER) (44).

Le dosage du cuivre nous a donné les résultats:

% Cuivre théorique: 28,16

% Cuivre trouvé : 28,0 27,9 ; 28,1 ; 28,2 .

CHAPITRE II

ETUDE D'ENSEMBLE DU PROCESSUS REACTIONNEL

Avant d'entreprendre une analyse précise de la décomposition thermique du formiate cuivrique anhydre, il semble nécessaire de l'examiner dans son ensemble. Nous nous sommes adressés pour cela à la thermogravimétrie et à l'analyse thermique différentielle. De plus nous avons procédé à l'identification des produits volatils recueillis à l'état solide et gazeux.

A - THERMOGRAVIMETRIE EN MONTEE LINEAIRE DE TEMPERATURE

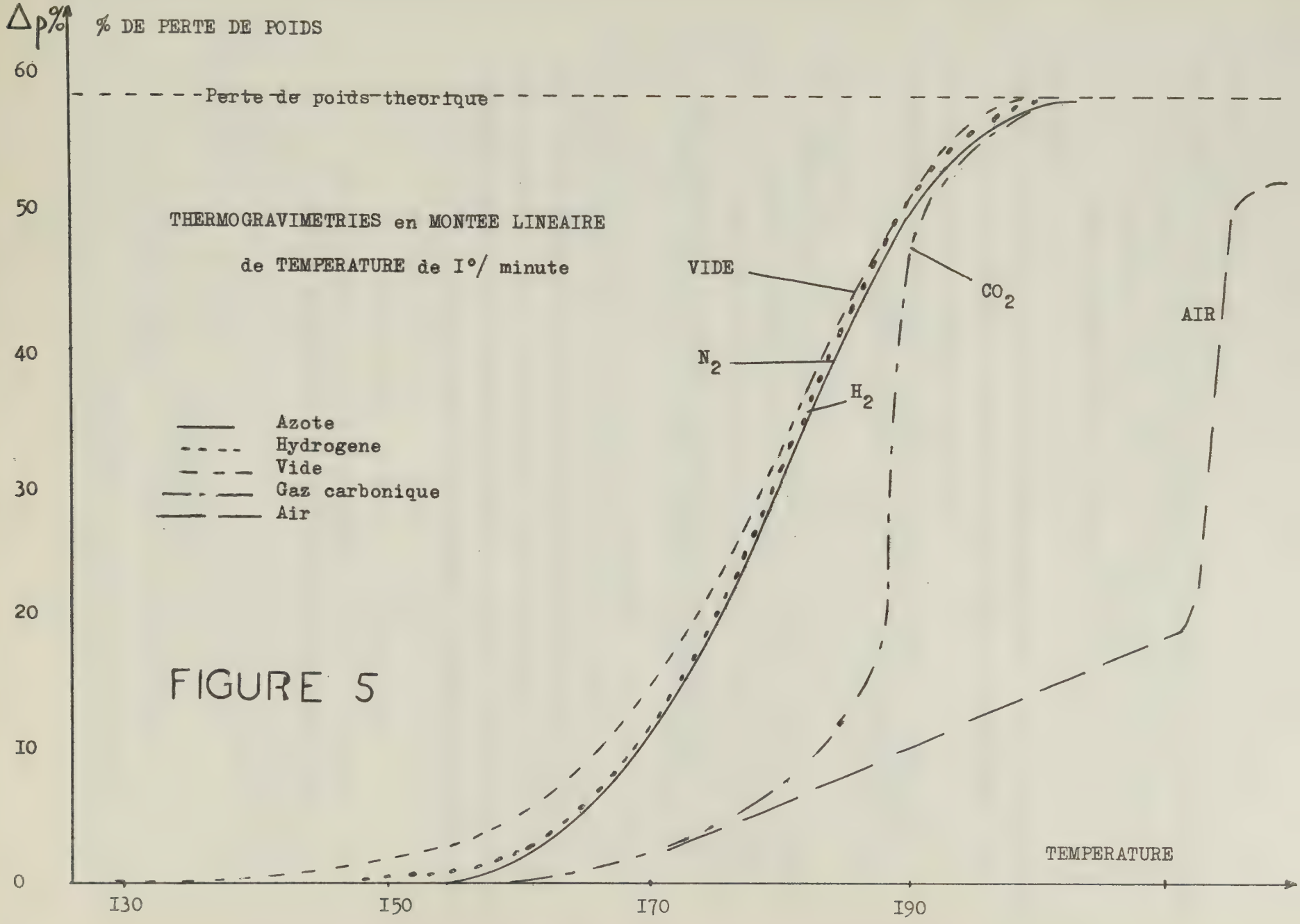
Des échantillons de même poids de formiate ont été soumis au même traitement thermique (montée linéaire de température de 1°/minute) mais sous des atmosphères gazeuses diverses, azote, hydrogène, air, gaz carbonique, vide de 10^{-4} mm Hg.

Les courbes des pertes de poids relatives (Δ p %) en fonction de la température sont données dans la figure 5.
On observe deux groupes de résultats:

α) Les courbes traduisant l'évolution du phénomène, sous vide et en présence d'azote ou d'hydrogène, sont tout à fait comparables.

Elles présentent les caractéristiques suivantes :

- la perte de poids débute à 130°C environ,
- une très longue période initiale à vitesse très faible mais régulièrement croissante s'étend sur environ 35°C et provoque une perte de poids de 10 % ,


Δp%
% DE PERTE DE POIDS
60
Perte de poids theorique
50
THERMOGRAVIMETRIES en MONTEE LINEAIRE
de TEMPERATURE de I°/ minute
VIDE
CO2
AIR
N2
H2
40
Azote
Hydrogene
Vide
Gaz carbonique
Air
30
20
FIGURE 5
IO
0
TEMPERATURE
I30
I50
I70
I90

- la décomposition est très rapide et s'effectue dans un intervalle de température de 25°C, la vitesse de réaction croît jusqu'à ce que la décomposition atteigne 50 % de sa valeur finale puis décroît régulièrement par la suite,

- la réaction évolue jusqu'à la limite théorique de décomposition du formiate cuivrique en cuivre,

- sous vide, apparition d'un miroir de cuivre sur la partie haute des parois de la nacelle, dont la forme spéciale (voir figure 1, chapitre I) répond à la nécessité d'éviter que ce dépôt se fasse sur d'autres surfaces froides.

β) Les courbes traduisant le phénomène en présence d'air ou de CO_2 ont une allure absolument différente.

En présence d'air, la période initiale est considérablement augmentée et l'on note une oxydation du cuivre.

En présence de CO_2, la période initiale est également allongée, mais le stade final est le cuivre.

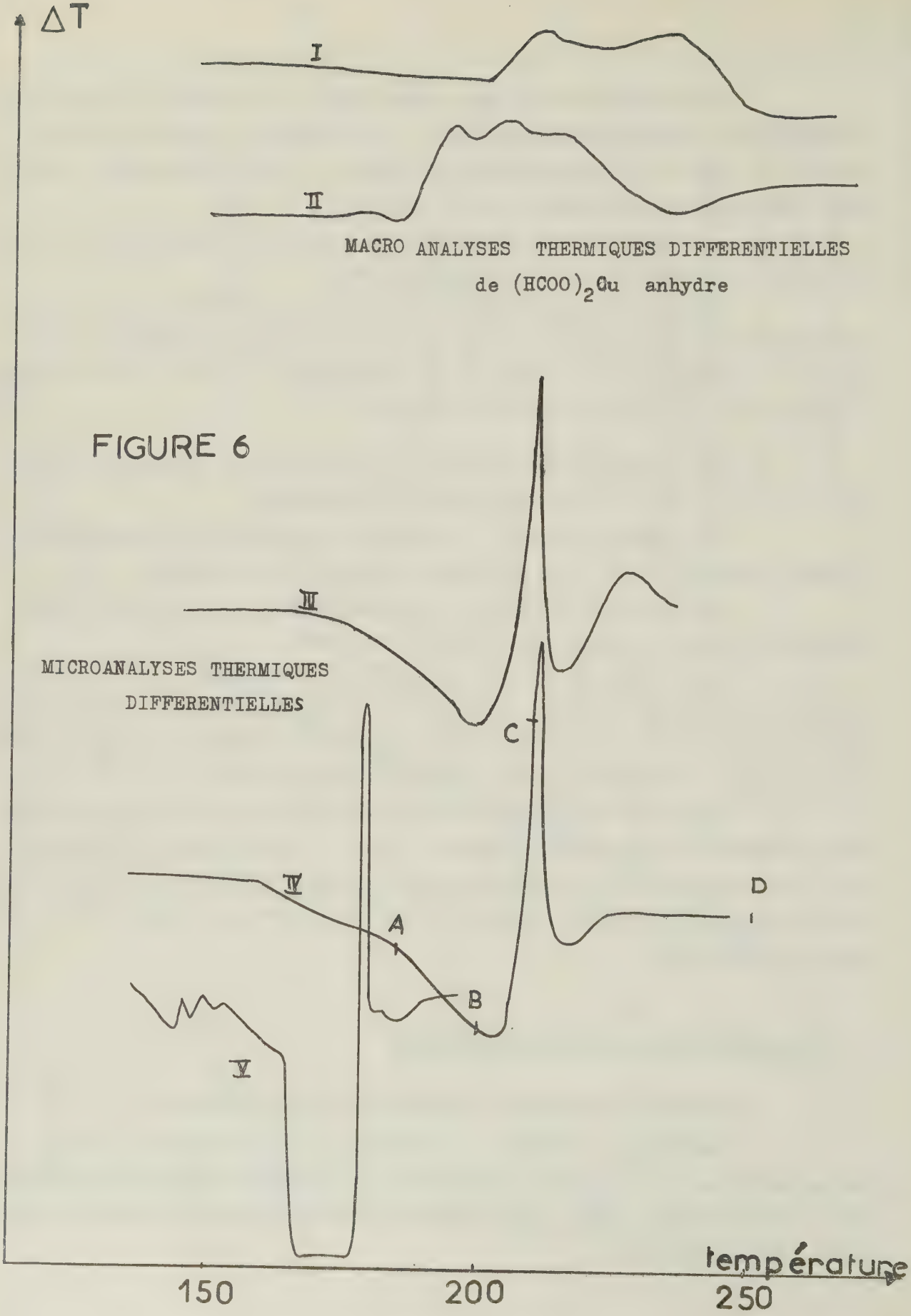
Une étude de la décomposition isotherme faite sous atmosphère de gaz carbonique (Chapitre V) nous permettra de conclure que l'effet perturbateur observé n'est pas imputable au gaz carbonique mais à l'oxygène qu'il contient (environ $\frac{1}{4}$ %).

Ces deux dernières manipulations laissent donc prévoir une influence notable de l'oxygène sur la cinétique de décomposition, influence qui, à priori, n'est pas surprenante, car la transformation du formiate cuivrique en métal n'est pas autre chose qu'une autoréduction.

B - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

1-Analyse thermique différentielle classique

ZAPIETAL, JODLIKA et RUZICKA (21) ont montré que la décomposition du formiate cuivrique est un phénomène exothermique. Nous avons repris leurs expériences dans un appareil sensiblement identique au leur.



MACRO ANALYSES THERMIQUES DIFFERENTIELLES
de $(HCOO)_2Cu$ anhydre

FIGURE 6

MICROANALYSES THERMIQUES
DIFFERENTIELLES

La courbe I de la figure 6 donne les résultats obtenus lors de nos essais avec du formiate cuivrique anhydre, la courbe II ceux des auteurs ci-dessus. Ces diagrammes mettent en relief la faible thermicité de la décomposition et il est très difficile au vu de ces courbes de dégager des conclusions valables.

2- Microanalyse thermique différentielle

La sensibilité de ce montage nous a permis d'établir l'existence de trois pics successifs (figure 6 courbe III) . Nous opérons sous azote "commercial"

- un pic endothermique vers 200°C
- un pic exothermique vers 210°C
- un deuxième pic exothermique vers 240°C

En opérant sous azote désoxygéné et déshydraté(courbe IV), le deuxième pic exothermique, qui devait concerner l'oxydation du cuivre libéré par la décomposition disparaît. Par contre, le premier pic exothermique est conservé. Il ne peut être dû à l'oxydation du cuivre par le gaz carbonique puisque nous avons vu lors de nos thermogravimétries que, dans ce gaz, le produit final est encore du cuivre. On pourrait l'attribuer à la décomposition de l'acide formique formé lors de la dissociation du formiate.

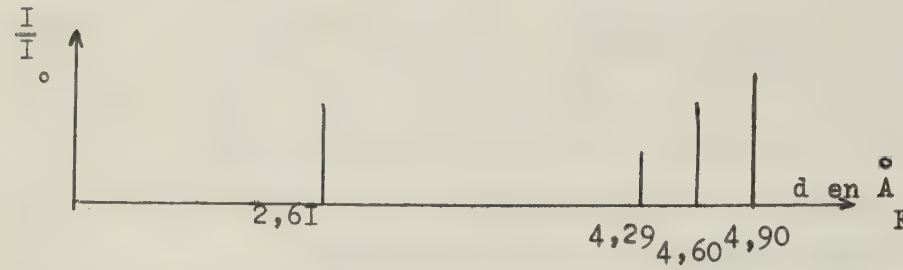
Deux réactions peuvent être envisagées :

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O \qquad (II, 1)$$

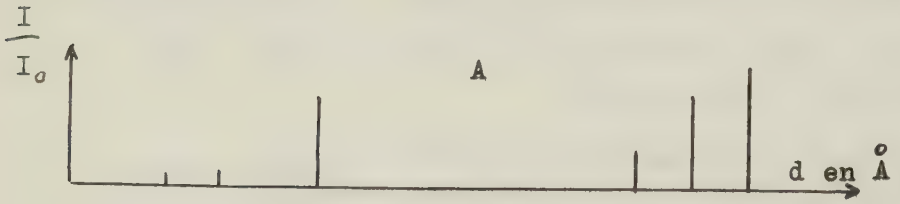
$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (II, 2)$$

D. GERVAIS (44) a calculé les variations d'enthalpie à 200°C et trouve pour la première $\Delta H = + 3,25$ K cal et pour la seconde $\Delta H = - 6,86$ Kcal. La décomposition exothermique en gaz carbonique et hydrogène serait une explication plausible. Cependant, comme nous le verrons plus loin (ligne 7 Tableau II), l'analyse des gaz obtenus dans une décomposition isotherme à 200°C sous courant d'azote donne une teneur en acide formique telle que le schéma réactionnel doit être pour au moins 99 % de la décomposition :

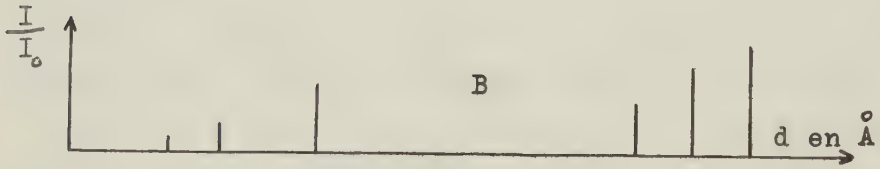
TABLEAU I



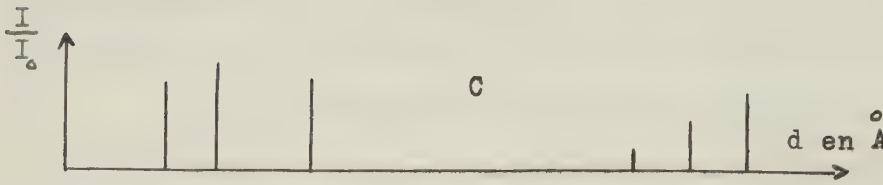
Formiate cuivrique pur



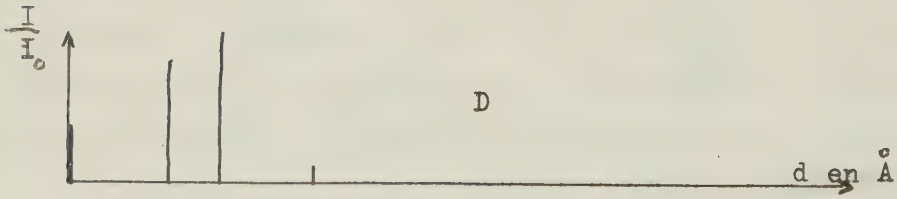
Formiate chauffé à 185°C



Formiate chauffé à 200°C



Formiate chauffé à 210°C



Cuivre obtenu à 250°C

$$(HCOO)_2 Cu \longrightarrow Cu + HCOOH + CO_2 \quad (II, 3)$$

Par conséquent, l'acide formique ne se décompose pas sous pression d'azote à cette température.

Restait l'hypothèse de la dissociation exothermique d'une phase solide intermédiaire. Pour la vérifier nous avons fait une analyse radiocristallographique d'échantillons obtenus en soumettant le formiate à une montée linéaire de 10°/minute, en arrêtant le traitement à divers stades de la décomposition et en essayant de refroidir brusquement d'abord par ventilation puis en trempant le tube laboratoire dans un bécher rempli d'eau.

3- Examen par la technique DEBYE-SCHERRER

Le Tableau I résume les résultats trouvés pour les solides prélevés à quatre températures particulières repérées sur la courbe d'analyse thermique différentielle par les lettres A,B,C,D (figure 6 courbe IV). Nous n'avons fait figurer sur ce Tableau que les raies les plus intenses de nos diagrammes X.

Une remarque s'impose: il n'apparaît pas de raies autres que celles du formiate cuivrique et du cuivre sur les clichés examinés. Pourtant, cette étude radiocristallographique n'exclue pas la possibilité de l'existence d'une phase intermédiaire, soit très instable et qui donc ne se conserve pas lorsqu'on "trempe" le système, soit indécelable par diffraction des rayons X (amorphe ou très mal organisée, ou encore à faible concentration).

4- Conclusion

Dans un domaine de température allant de 170° à 220°C on peut distinguer par analyse thermique différentielle deux phénomènes :

- un stade endothermique ayant son maximum vers 200°C
- un stade exothermique vers 210°C

L'analyse thermique faite sous vide (courbe V, fig.VI) montre que

le pic exothermique est conservé, donc ne peut provenir d'une action de la phase gazeuse. Les deux phénomènes observés sous vide et sous azote sont décalés de 30°C, mais on ne peut guère tirer de conclusions semi-quantitatives des thermicités observées, car les conditions de chauffage sont très différentes dans les deux cas.

Deux interprétations sont alors possibles pour rendre compte des résultats:

1 - Le premier stade endothermique correspond au passage du formiate cuivrique à un composé intermédiaire, le stade exothermique caractérise alors la décomposition de ce produit.

2 - Le formiate se dissocie pour donner le cuivre et c'est le frittage de ce dernier qui est responsable de l'exothermicité.

C - ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE ISSUE DU SOLIDE EN DECOMPOSITION

Il semble important, au vu des divergences très nettes entre les résultats fournis par les divers auteurs qui ont travaillé sur la décomposition du formiate cuivrique, de préciser la composition des produits gazeux issus de la réaction.

Nous avons utilisé une technique de pompage décrite au chapître précédent qui a pour principal avantage d'éviter un contact prolongé de la phase gazeuse avec le cuivre engendré.

Afin de piéger l'eau et l'acide formique susceptibles de se former, nous avons employé un mélange réfrigérant de carboglace et d'acétone. Les pourcentages de CO, H_2, CO_2 sont obtenus par analyse chromatographique du mélange gazeux recueilli en fin de réaction. Les dosages d'acide formique sont faits par manganimétrie (Chapitre I). Le Tableau II résume les résultats obtenus. Son examen montre :

1 - Que la quantité de CO mesurée est faible, 2 % du volume total de ce gaz (ligne 1). Ce fait est en accord avec les

Température	106	117	119	121	123	124	152	165	186	200	N° de la ligne
% CO dans le gaz recueilli(en volume)	1	0,5		2	2	1,5					1
% H_2 "	10,5	12		17	20	27					2
% CO_2 "	91	81		82	79	78					3
% total	102,5	93,5		101	101	106,5					
cm^3 de gaz recueillis par 1/1.000 mole de $(HCOO)_2$ Cu	28,8	33		33,8	39	40,8					4
nombre de moles CO_2 recueillis pour 1 mole de $(HCOO)_2Cu$	1,20	1,19		1,23	1,35	1,42					5
nbre de moles de HCOOH "			0,82	0,82	0,83	0,82	0,83	0,94	0,96	0,99	6
nbre de moles de H_2	0,18	0,17		0,25	0,35	0,40					7
nbre de moles de CO_2 calculé à partir de H_2	1,18	1,17		1,25	1,35	1,40					8

Tableau II

résultats de presque tous les auteurs.

2 - Que la teneur en hydrogène augmente avec la température (ligne 2).

3 - Que le pourcentage de CO_2 (ligne 3) diminue au contraire quand la température s'élève, mais le volume total de gaz recueilli (ligne 4) donc le nombre de moles de CO_2 augmente aussi avec la température (ligne 5)

4 - Le nombre de moles d'acide formique libérées lors de la décomposition de 1 mole de formiate est voisin de 1 (ligne 6). Ceci nous incite à écrire l'équation de décomposition sous la forme:

$$(HCOO)_2 Cu \longrightarrow Cu + HCOOH + CO_2 \qquad (II, 3)$$

L'examen des chiffres de la ligne 6 montre que le nombre de moles de HCOOH tend vers 1 quand augmente la température. D'après (II,3) le nombre de moles de CO_2 devrait décroître et tendre vers 1, or l'examen des chiffres de la ligne 5 prouve que le nombre de moles de CO_2 s'éloigne de 1. Ces résultats semblent donc en désaccord. Mais il faut noter que les conditions opératoires sont nécessairement différentes. Les prélèvements de CO_2 sont faits par pompage sous vide, alors que ceux de HCOOH le sont sous courant d'azote à la pression atmosphérique. TAMARU (45) étudiant la décomposition de l'acide formique sur le cuivre montre que la cinétique de la réaction

$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (II, 2)$$

est d'ordre 1 sous faible pression d'acide formique ($p < 0,1$ mm Hg) et d'ordre zéro sous plus forte pression. D'autre part, il a observé que la réaction de décomposition de l'acide formique est favorisée par une faible pression.

Sous vide nous aurions une grande proportion d'acide formique qui se décomposerait sur le cuivre engendré par la dissociation (suivant le schéma II, 2).

Si nous admettons que les deux mécanismes suivants sont

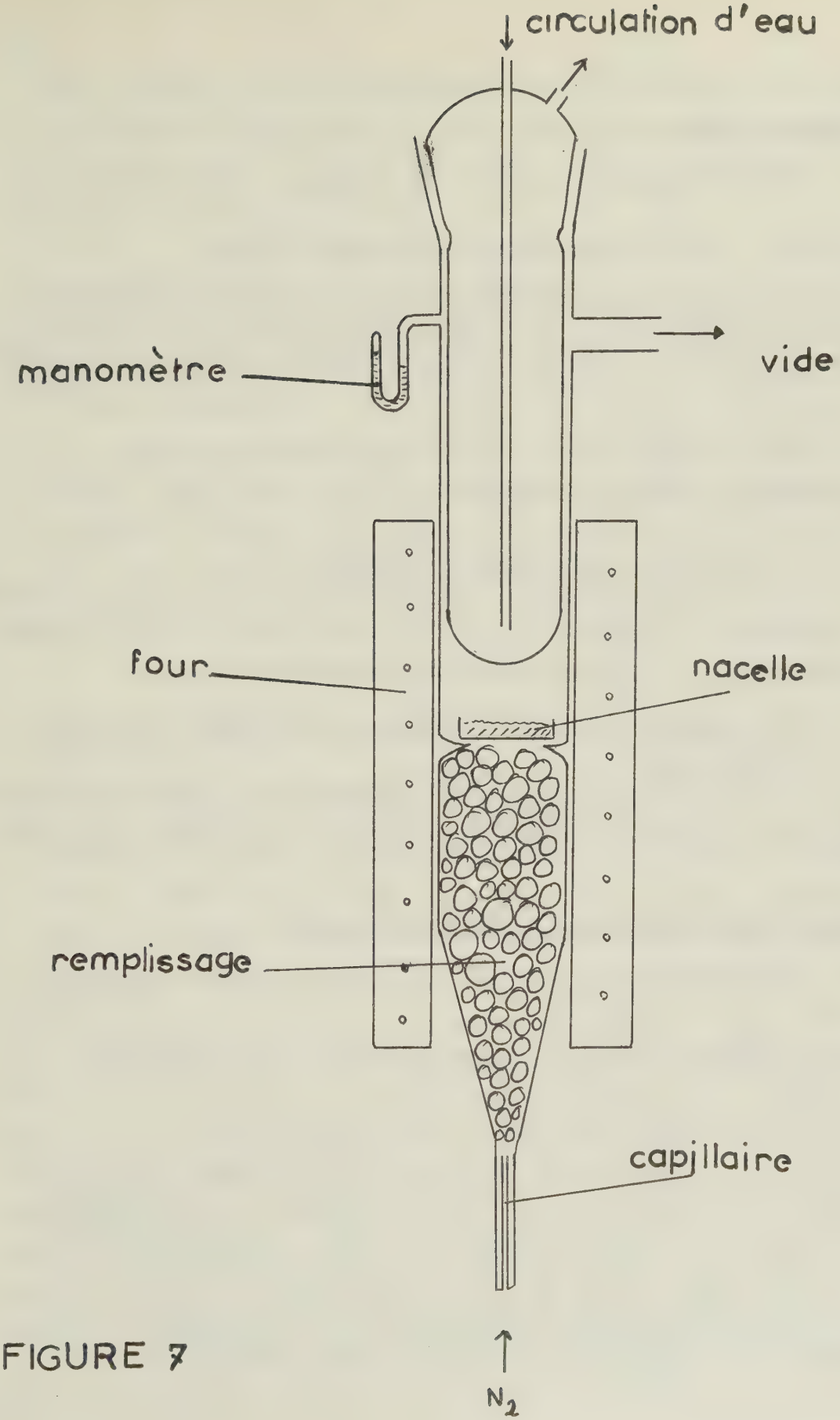

circulation d'eau
manomètre
vide
four
nacelle
remplissage
capillaire
N_2

FIGURE 7

possibles sous vide :

$$(HCOO)_2 Cu \longrightarrow Cu + HCOOH + CO_2 \qquad (II, 3)$$

$$(HCOO)_2 Cu \longrightarrow Cu + H_2 + 2\,CO_2 \qquad (II, 4)$$

on peut faire correspondre au nombre de moles de H_2 recueillies (ligne 7) un nombre de moles de CO_2 calculées (ligne 8). La concordance des valeurs numériques figurant aux lignes 8 et 5 , montre que le mécanisme proposé est correct.

Nous voyons ainsi que nos résultats confirment à la fois les deux mécanismes proposés:

1°) Le mécanisme de KELLER et KOROSY (15)

Ces auteurs dosant l'acide formique sous courant d'azote à une température voisine de 200°C, il est normal qu'ils trouvent que l'équation (II, 3) soit vérifiée préférentiellement.

2°) Le mécanisme de KOHLSCHÜTTER et CHRISTEN (II) et de BECUE (13)

Ces auteurs opérant à une température supérieure à 200° et sous faible pression ont observé surtout la deuxième réaction.

D - ESSAI D'IDENTIFICATION DU PRODUIT VOLATIL

Afin de confirmer les travaux de KELLER et KOROSY (14) et de déterminer la composition du produit volatil obtenu au cours de la thermolyse sous vide du formiate cuivrique, nous avons cherché à l'isoler. La difficulté essentielle de cette analyse réside dans le fait que cette substance se décompose très vite à la température où il se volatilise. Il fallait donc trouver un moyen de l'éloigner de la zone chaude et de le refroidir assez énergiquement pour éviter sa décomposition. Nous nous sommes inspirés du montage proposé par KELLER et KOROSY. Cet appareil (fig. 7) comprend un tube laboratoire présentant un rétrécissement en son centre permettant de placer la nacelle, un doigt réfrigéré par une circulation d'eau servant à "tremper" les gaz entrainés par le cou-

rant d'azote. Un vide de quelques mm de mercure est obtenu grâce à une pompe à palettes. Un tube capillaire règle le débit d'azote. Un remplissage de billes de verre permet un chauffage uniforme des gaz passant sur la nacelle.

L'étude thermogravimétrique en montée linéaire nous ayant montré que la réaction commençait aux environs de 125°C, nous avons opéré à cette température. Le produit volatil s'échappe et, entrainé par le courant d'azote, se dépose sur la surface externe du doigt réfrigéré.

Les résultats des dosages de carbone effectués sur les solides ainsi recueillis furent toujours très disparates, soit que le produit recueilli ait été déjà partiellement décomposé, soit qu'il ait entrainé du formiate cuivrique lors de sa sublimation. Les pourcentages théoriques de carbone dans les sels sont :

% C dans le formiate cuivreux : 11,05 %
% C dans le formiate cuivrique : 15,63 %

Nous avons obtenu: 7,1 ; 11,8 ; 10,2 ; 8,4 ; 7,8 .
Nous ne pouvons donc pas identifier avec certitude notre composé volatil au formiate cuivreux d'autant plus que les clichés "DEBYE-SCHERRER" des échantillons recueillis ne présentent aucune analogie avec le formiate cuivreux que nous avons préparé (chapitre 4). Nous ne pouvons donc que tenir pour plausibles les résultats de KELLER et KOROSY sans leur apporter une confirmation expérimentale irréfutable.

E - DETERMINATION DU MOMENT D'APPARITION DU PRODUIT VOLATIL

Pour montrer que l'apparition du produit volatil a lieu dès le début de la réaction, nous avons effectué quelques thermogravimétries du formiate cuivrique sous vide dans une nacelle spéciale (Chapitre I, figure 1, nacelle de gauche). Elle est faite d'un fond plat en pyrex soudé à 3 branches également en pyrex. L'absence de parois latérales offre au produit volatil la possibilité de s'échapper plus facilement. Néanmoins cette façon de mani-

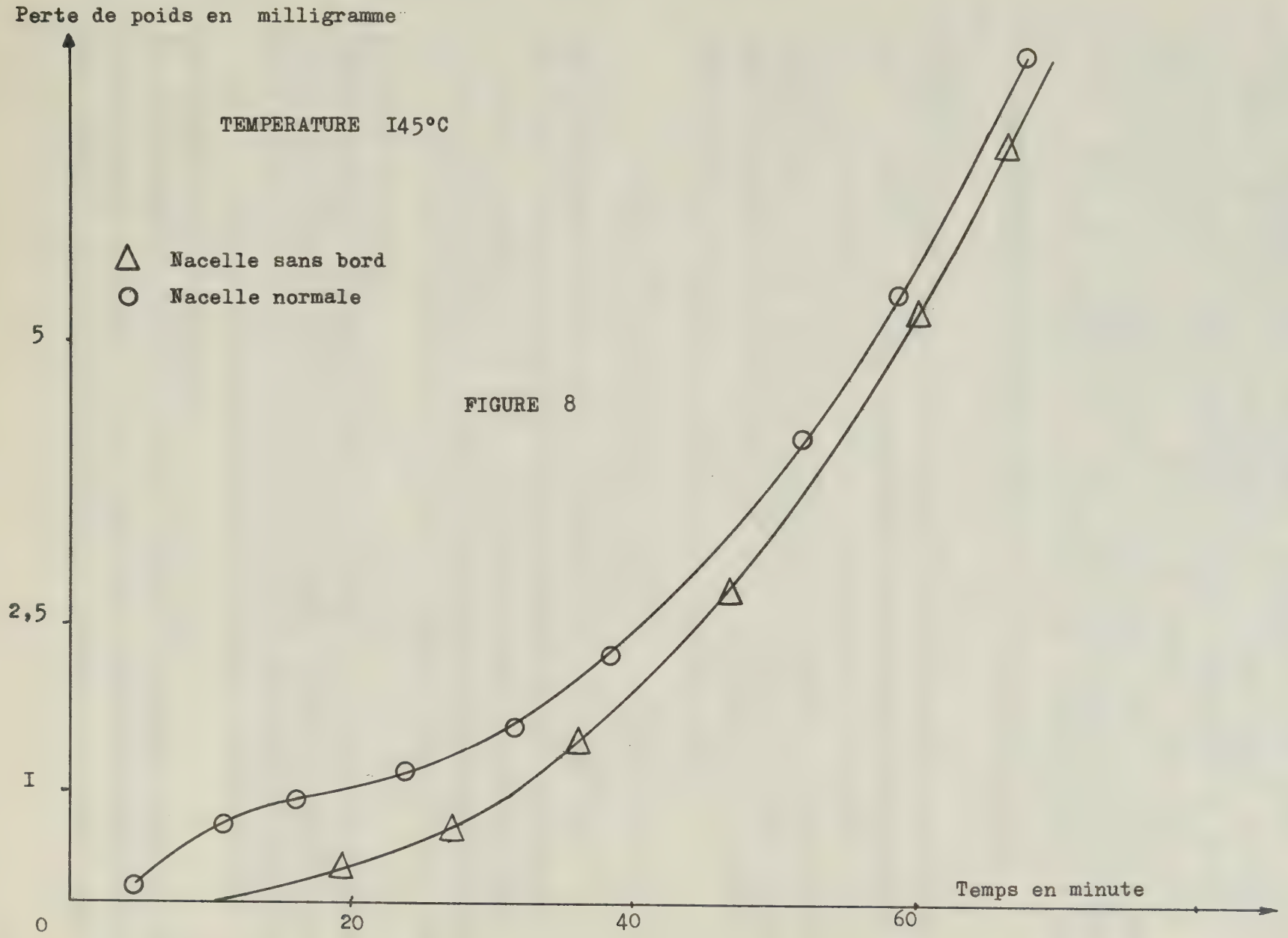

Perte de poids en milligramme
TEMPERATURE I45°C
Nacelle sans bord
Nacelle normale
5
2,5
I
0
20
40
60
Temps en minute

FIGURE 8

puler ne permet pas de déterminer exactement la quantité totale de formiate cuivreux susceptible de se volatiliser, car une partie se dépose puis se décompose sur les branches de la nacelle, et une autre sur le fond. Les résultats de cette expérience faite à 145°C sont schématisés dans la figure 8. La courbe I est relative à la thermogravimétrie faite dans une nacelle sans parois latérales, la courbe II à celle faite dans la nacelle habituelle. Ces deux expériences sont effectuées avec la même quantité de produit (120 mg).

Nous voyons de façon très nette qu'au départ la courbe II est nettement au dessus de la courbe I. Il semble donc bien que le début de la réaction soit lié à l'apparition du formiate cuivreux.

CONCLUSIONS

En résumé, le chauffage progressif du formiate de cuivre anhydre se traduit par une évolution complexe. Sous vide apparaît un produit volatil que nous admettons être du formiate cuivreux. Ce composé se forme dès les premiers stades de la décomposition. Une atmosphère d'azote ou d'hydrogène ne semble pas amener des changements notables si ce n'est un allongement de la période initiale. On note par contre une influence marquée du gaz carbonique et de l'air. L'analyse thermique différentielle montre que la décomposition du sel est d'abord endothermique puis exothermique. Enfin, l'analyse de la phase gazeuse fait apparaître un double mécanisme :

$$(HCOO)_2\,Cu \longrightarrow Cu + HCOOH + CO_2 \qquad (\text{II, } 3)$$

$$(HCOO)_2\,Cu \longrightarrow Cu + 2\,CO_2 + H_2 \qquad (\text{II, } 4)$$

Le second pouvant provenir de la décomposition, favorisée par le vide, de l'acide formique engendré par (II, 3).

Nous avons montré que le produit volatil apparaît tout au début de la réaction. KELLER et KOROSY proposent comme schéma

réactionnel:

$$(HCOO)_2\ Cu \longrightarrow HCOO\ Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (\ II,\ 5\ )$$

et pour expliquer la présence de l'oxyde de carbone

$$_2(HCOO)_2\ Cu \longrightarrow {}_2HCOO\ Cu + CO + H_2O + CO_2 \qquad (\ II,\ 6\ )$$

Les déterminations des quantités de formiate cuivreux apparues et les dosages d'oxyde de carbone, faits ici, ne sont pas assez précis pour que l'on puisse confirmer l'un ou l'autre de ces mécanismes.

Le formiate cuivreux se dissocie ensuite en cuivre, acide formique et gaz carbonique.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DU FORMIATE CUIVRIQUE ANHYDRE

A - TECHNIQUE OPERATOIRE

TEICHNER, MARCELLINI et RUE (46) puis BARRET (53) ont montré que la forme de la nacelle contenant un solide en cours de décomposition, est un facteur non négligeable dans l'étude cinétique effectuée par thermogravimétrie. BARRET considère en effet que l'on peut se trouver, par rapport à la phase gazeuse, soit en "régime chimique", soit en "régime de diffusion" selon la géométrie du tas. Il est évident que seul le premier régime conduit à des résultats cinétiques cohérents et chimiquement interprétables, le deuxième se traduisant par une cinétique fonction de la géométrie de la nacelle et non de l'acte chimique. Il est donc indispensable de se placer dans des conditions opératoires où la diffusion gazeuse intergranulaire n'intervient pratiquement pas. C'est pourquoi nous opérons avec des quantités suffisamment faibles (50 mg) pour que la couche de produit n'excède pas une épaisseur d'un millimètre au fond de la nacelle en forme de bouteille décrite dans le premier Chapitre(fig.1).

Ces échantillons sont soumis à un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure. Chacun d'eux subit un traitement thermique isotherme à une température comprise entre 90° et 170°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'évolution pondérale .

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a- Observations préliminaires

Le produit final est du cuivre, comme le montre la colonne 2 du Tableau III.

Tableau III

Température 1	Teneur en cuivre du composé recueilli dans la nacelle 2	% Cuivre recueilli dans le produit 3	% Cuivre recueilli sous forme de miroir 4
95	94	100	traces
103	97	100	traces
123	99	99,5	0,5
154	99	99	1
163	99,5	97	3

D'après ces chiffres (colonne 2), il semblerait que le pourcentage de cuivre obtenu croît lorsque la température s'élève. Ceci provient du fait que nous n'avons pu atteindre la fin exacte de la décomposition du formiate cuivrique. En effet, pour les deux premières valeurs, l'expérience a duré 8 jours à 100°C et plus de 12 à 95°C. De ce fait le point final est difficile à apprécier.

Il se forme sous vide un miroir de cuivre sur les parois de la nacelle. Le rapport pondéral du cuivre trouvé sous forme de miroir au cuivre total n'est jamais très important (colonne 4 , Tableau III). Ces valeurs sont d'ailleurs entachées d'une erreur dûe à la méthode d'estimation et qui est la suivante:
A la fin de chaque opération nous pesons la nacelle vide, et, par différence avec la pesée faite avant l'expérience, nous avons le poids de cuivre obtenu sous forme de miroir, mais il reste toujours un peu de poudre de cuivre adhérant à la nacelle.

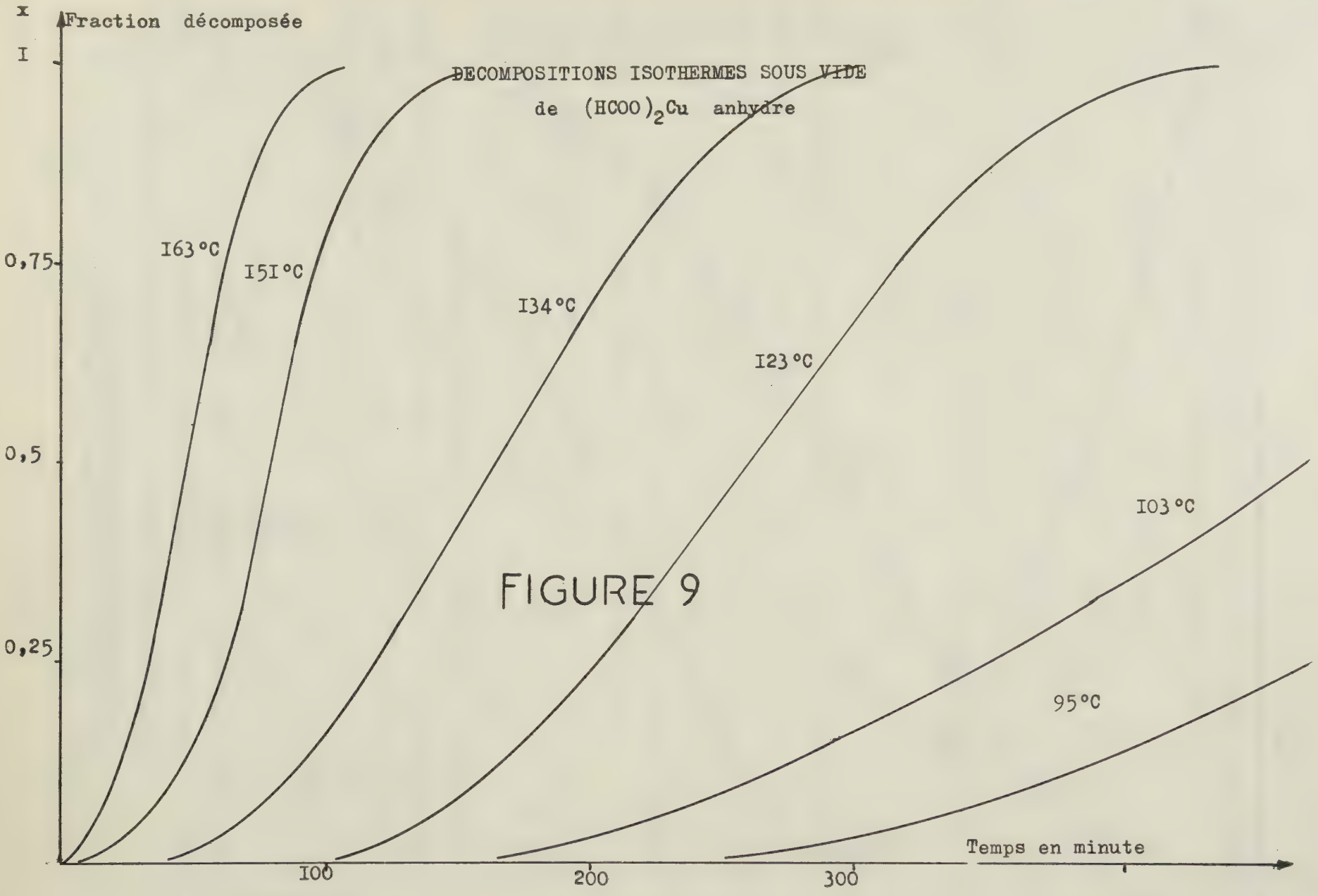

x
Fraction décomposée
I
DECOMPOSITIONS ISOTHERMES SOUS VIDE
de $(HCOO)_2Cu$ anhydre
I63°C
I51°C
I34°C
I23°C
I03°C
95°C
0,75
0,5
0,25
100
200
300
Temps en minute

FIGURE 9

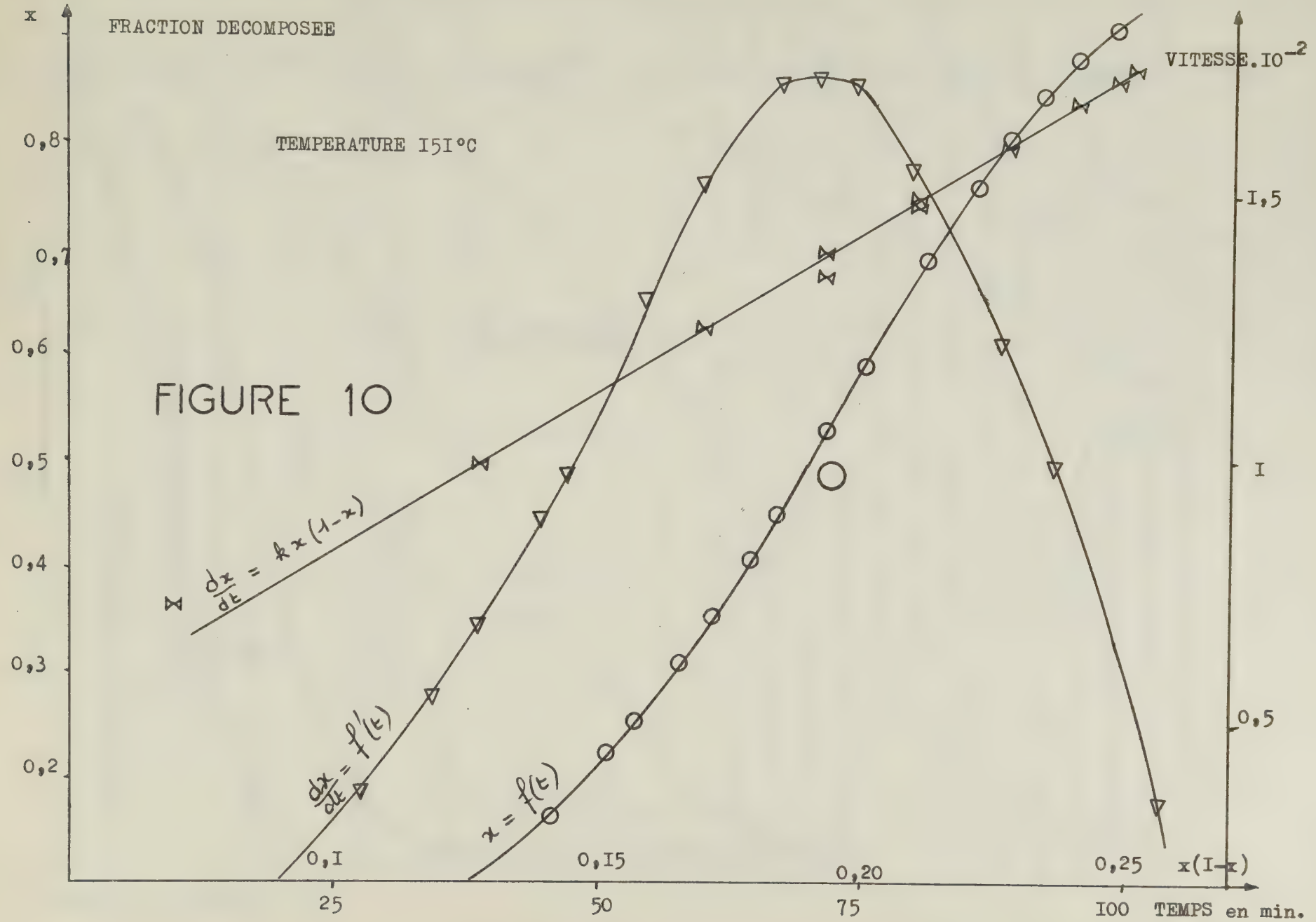

x
FRACTION DECOMPOSEE
TEMPERATURE 151°C
VITESSE.10^{-2}
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
1,5
1
0,5
$\frac{dx}{dt} = kx(1-x)$
$\frac{dx}{dt} = f'(t)$
$x = f(t)$
0,10
0,15
0,20
0,25
x(1-x)
25
50
75
100
TEMPS en min.

FIGURE 10

b- Résultats de l'étude cinétique

L'étude cinétique de la décomposition du formiate cuivrique a été faite dans un domaine de température de 80°C. La réaction débute durant la période de mise en température de l'échantillon, mais son degré d'avancement ne dépasse pas 5 % avant le palier effectif de température. Les courbes de la figure 9 traduisent l'évolution du rapport de la quantité décomposée à la quantité décomposable (fraction décomposée) en fonction du temps pour chacune des températures choisies. Ces courbes sont toutes de même forme. Le mécanisme de la réaction de décomposition est donc probablement le même dans l'intervalle de température considéré.

Nous ne trouvons aucune relation simple entre la vitesse de réaction et la masse de produit n'ayant pas réagi . Le mécanisme ne serait donc pas justiciable d'un processus interfacial simple.

La courbe relative à la thermogravimétrie faite à 151°C (fig.10) présente une inflexion au point O (coordonnées: 50 % de réaction, 70 minutes). Elle est symétrique par rapport à O. Sur le même graphique nous avons porté la courbe $\frac{dx}{dt} = f(t)$ obtenue par la méthode de différenciation graphique décrite par J.H. PERRY(47). Nous constatons que la portion ABC de cette courbe est symétrique par rapport à la droite OB. Cela nous a conduit à admettre la relation:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x\ (1-x) \qquad (III,a)$$

(x désignant la fraction transformée au temps t).
La droite XY tracée sur le même graphique en portant $\frac{dx}{dt}$ en ordonnée et x (1-x) en abscisse, montre que cette loi est en effet vérifiée pour des taux de réaction compris entre 10 et 80 %. La forme intégrale de cette équation est :

$$\text{Log}\ \frac{x}{1-x} = k_1 t + C^{te} \qquad (III,b)$$

Nous avons alors cherché si l'ensemble des courbes obtenues, vérifiait la relation (III,b). Les courbes de la figure 11

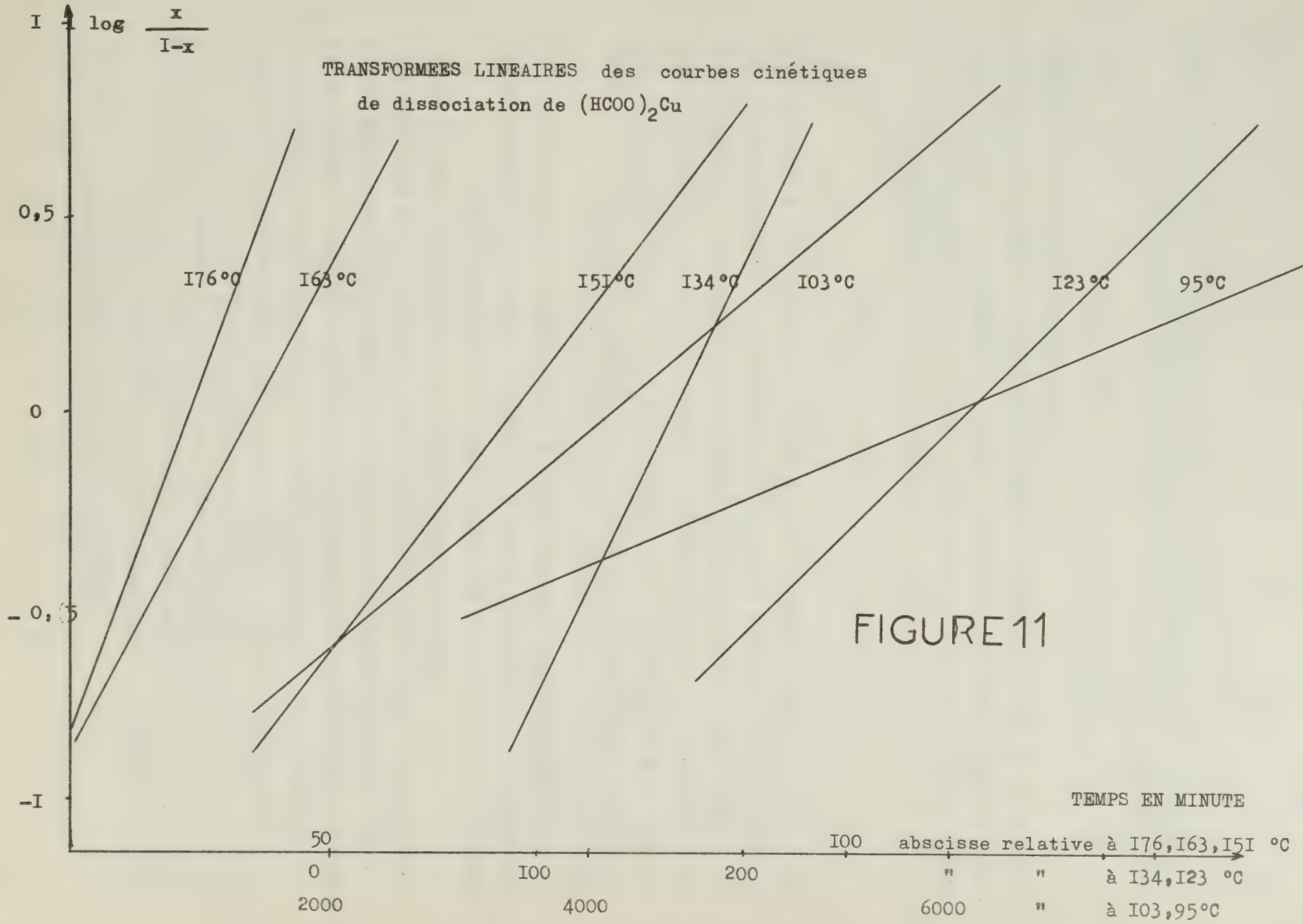
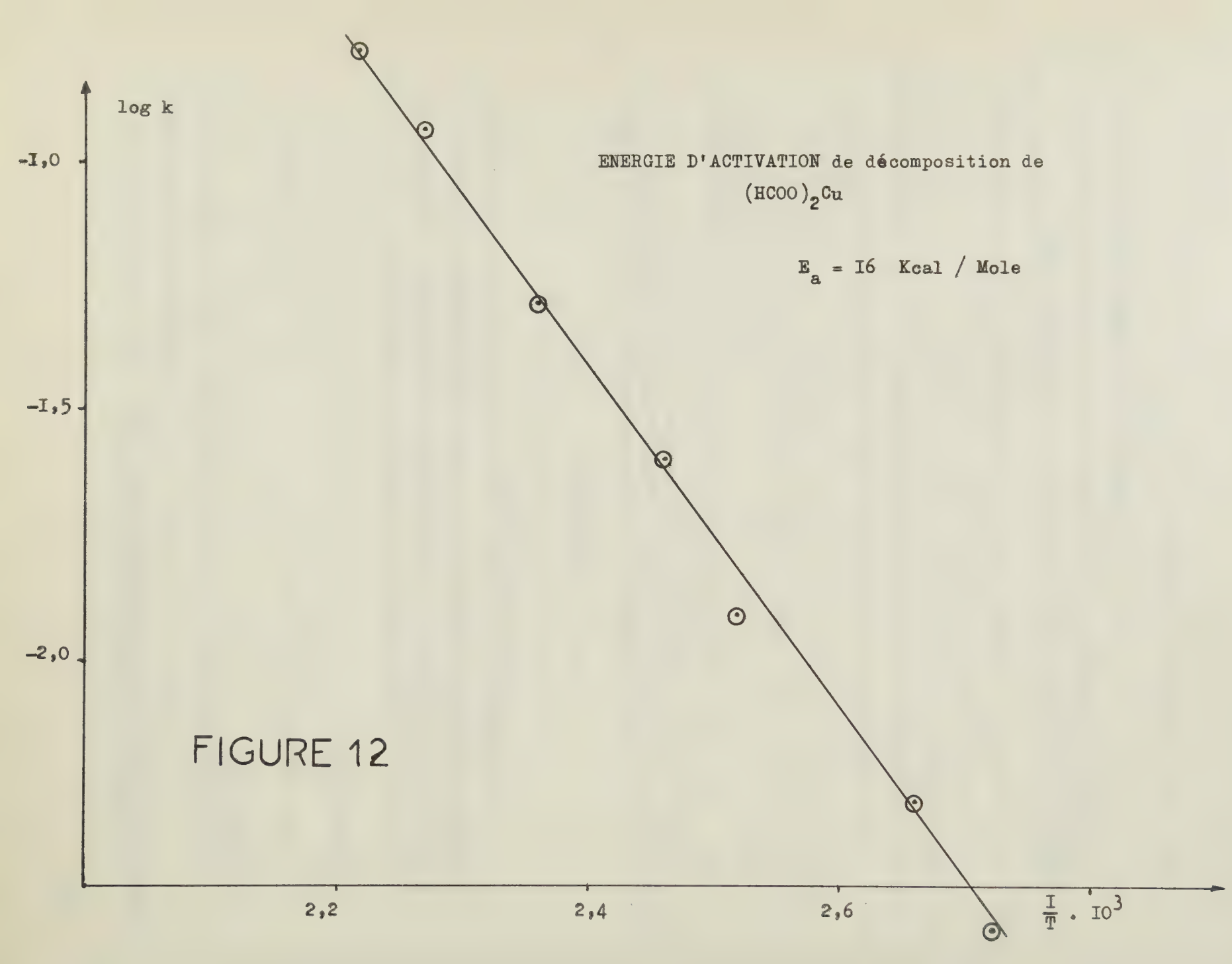

I log x/(I-x)
TRANSFORMEES LINEAIRES des courbes cinétiques
de dissociation de (HCOO)2Cu
0,5
0
- 0,5
-I
I76°C
I63°C
I51°C
I34°C
I03°C
I23°C
95°C
TEMPS EN MINUTE
50
0
100
200
100
abscisse relative à I76,I63,I5I °C
" " à I34,I23 °C
2000
4000
6000
" à I03,95°C

FIGURE 11



ENERGIE D'ACTIVATION de décomposition de $(HCOO)_2Cu$

E_a = I6 Kcal / Mole

FIGURE 12

tracée en portant log $\frac{x}{1-x}$ en fonction du temps font apparaître une série de droites :

l'abscisse 25-150 minutes est relative aux courbes obtenues à 176,163,151°C

" 0-500 " " " " " " " " 134,123°C

" 0-10.000 " " " " " " " " 103, 95°C

Le Tableau IV rassemble les résultats. Il montre que la relation (III,b) est vérifiée dans un domaine allant de 20 à 80 % de la décomposition totale. La vitesse spécifique varie en fonction de la température selon l'équation d'ARRHENIUS

$$k = A\, e^{-E/RT}$$

Tableau IV

Température	176	163	151	134	123	103	95
domaine de validité de la loi(b) lim.sup.	0,85	0,75	0,80	0,75	0,70	0,85	0,80
lim.inf.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,20	0,30
valeur de k_1 en min^{-1}	0,17	0,115	0,053	0,025	0,0124	0,0064	0,0019
log k_1	-0,77	-0,94	-1,28	-1,60	-1,91	-2,29	-2,54
$\frac{1}{T} .10^3$	2,18	2,29	2,36	2,46	2,52	2,66	2,72

Aux valeurs de k figurant dans le Tableau précédent correspond une énergie d'activation de 16 Kcal/Mole calculée d'après le diagramme de la figure 12.

C - ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE

BIRWMSHAW et EDWARS (48), lors d'une étude cinétique de la décomposition du formiate de nickel, ont obtenu une loi du même type.

$$\log \frac{p}{p_f - p} = kt + C^{te}$$ où p_f est la pression finale totale, t, le temps, et p, la pression correspondante.

Cette équation fut pour la première fois formulée par PROUT et TOMPKINS (49). Ces deux auteurs reprirent la théorie de GARNER (50) dont nous allons exposer ici les grandes lignes.

a) Rappels théoriques

Considérons une réaction du type :

$$A(s) \longrightarrow B(s) + C(g)$$

La décomposition commencera quand les fluctuations locales d'énergie produisent des circonstances favorables à l'apparition de la nouvelle phase B.

La probabilité de cette décomposition unimoléculaire est :

$$k = \nu\, e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \qquad \text{(III,1)}$$

ν : fréquence de vibration de la liaison qui se rompt

ΔG^* : énergie libre d'activation nécessaire à la formation d'un noyau (phase B) or :

$$\Delta G^* = \Delta U^* - T\Delta S^* \cong E - T\Delta S^*$$

équation thermodynamique valable pour les phases condensées. Nous obtenons donc:

$$k = s\,\nu\, e^{-E/RT} \qquad \text{(III,2)}$$

où s est le facteur entropique : $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$

S'il existe No "sites potentiels" capables de produire des noyaux, la vitesse de formation des noyaux sera :

$$\frac{dN}{dt} = k\ (N_o - N) \qquad (III,3)$$

N est le nombre de noyaux au temps t. Aux premiers stades de la réaction, la possibilité de disparition de noyaux au cours d'une absorption par d'autres est négligeable en intégrant (III,3) nous obtenons

$$N = N_o\ (1 - e^{-kt}) \qquad (III,4)$$

Nous retrouvons la "loi exponentielle" propre à certaines nucléations.

On peut formuler d'autres hypothèses de nucléation GARNER et HAILES (51) ont introduit le concept de la formation d'un germe à partir d'un autre déjà formé par un mécanisme de "ramification de chaines". Si on admet que la vitesse de production de cette nouvelle individualité est proportionnelle au nombre de germes existants, nous aurons :

$$\frac{dN}{dt} = k\ N_o + k_1 N \qquad (III,5)$$

Le développement du calcul conduit à la loi :

$$x = C\ e^{k_1 t} \qquad (III,6)$$

où x est la fraction décomposée.

Dans ce développement GARNER néglige l'interférence possible entre les diverses "chaines" qui peut éliminer des germes par grossissement de ceux-ci. PROUT et TOMPKINS (49) tenant compte de ce phénomène écrivent :

$$\frac{dN}{dt} = k\ N_o + (k_1 - k_2)\ N \qquad (III,7)$$

k_1 : probabilité de ramification donnant naissance à de nouveaux germes.

k_2 : probabilité d'interruption impliquant la disparition de certains germes.

Si la constante k est très grande ou très petite, le premier terme devient rapidement négligeable et (III,7) est remplacé par :

$$\frac{dN}{dt} = (k_1 - k_2)\ N \qquad (III,8)$$

Dans leur raisonnement PROUT et TOMPKINS admettent évidemment que la probabilité de disparition des germes dépend de leur nombre et non de leur distribution.

On peut estimer raisonnablement que la vitesse de réaction , $\frac{dx}{dt}$, est proportionnelle au nombre de germes présents.

$$\frac{dx}{dt} = k'\ N \qquad (III,9)$$

Pour intégrer les équations (II,8) et (III,9) il faut faire quelques hypothèses sur k_1 et k_2 en fonction de x (fraction décomposée)

La courbe $x = f(t)$ est symétrique par rapport au point $x = 0,5$, dx/dt passe par un maximum et alors $\frac{dN}{dt} = o$ $k_1 = k_2$. D'autre part au temps $t = o$ $x = o$.

Ces conditions peuvent s'exprimer par :

$$k_2 = k_1 \times \frac{x}{0,5} \qquad (III,10)$$

Comme nous avons supposé que le coefficient de branchement de chaîne k_1 est constant et indépendant de x , nous pouvons intégrer.

Les équations (III,8) et (III,10) donnent

$$\frac{dN}{dt} = k_1 \left(1 - \frac{x}{0,5} \right) N \qquad (III,11)$$

et en reportant la valeur de N tirée de (III,9)

$$\frac{dN}{dx} = \frac{k_1}{k'} \left(1 - \frac{x}{0,5} \right) \qquad (III,12)$$

L'intégration de (III,12) avec substitution de (III,9) donne:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x\ (1-x) \qquad (III,a)$$

dont la forme intégrale est :

$$\text{Log}\ \frac{x}{1-x} = k_1 t + C^{te} \qquad (III,b)$$

b- Mécanisme de décomposition

Nous avons vu au chapître précédent que nous pouvions associer l'apparition du produit volatil à celle des premiers germes de la réaction. Si nous admettons que ce composé est du formiate cuivreux on peut écrire, en accord avec KELLER et KOROSY (14)(15)

$$(HCOO)_2\ Cu \longrightarrow HCOO\ Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (III,13)$$

et

$$HCOO\ CU \longrightarrow Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (III,14)$$

Ceci pour les premiers stades de la réaction.

La théorie de GARNER relative aux réactions autoaccélérées suppose un mécanisme en "chaîne" permettant de produire de nouveaux noyaux à partir d'un noyau existant. Si nous considérons les produits en présence, nous voyons qu'il y a du formiate cuivrique, du formiate cuivreux, du cuivre et une phase gazeuse. Le cuivre étant un réducteur on peut proposer le schéma:

$$(HCOO)_2\ Cu + Cu \longrightarrow 2\ HCOO\ Cu \qquad (III,15)$$

ou tout au moins un transfert électronique du formiate vers le métal qui fournirait un composé où les énergies de liaison des ions formiates avec le cuivre seraient affaiblies. La structure de ce composé pourrait être proche de celui proposé par SACHTLER et FAHRENFORT (52) qui expliquent la décomposition de l'acide formique sur les métaux en admettant qu'il se forme transitoirement sur le

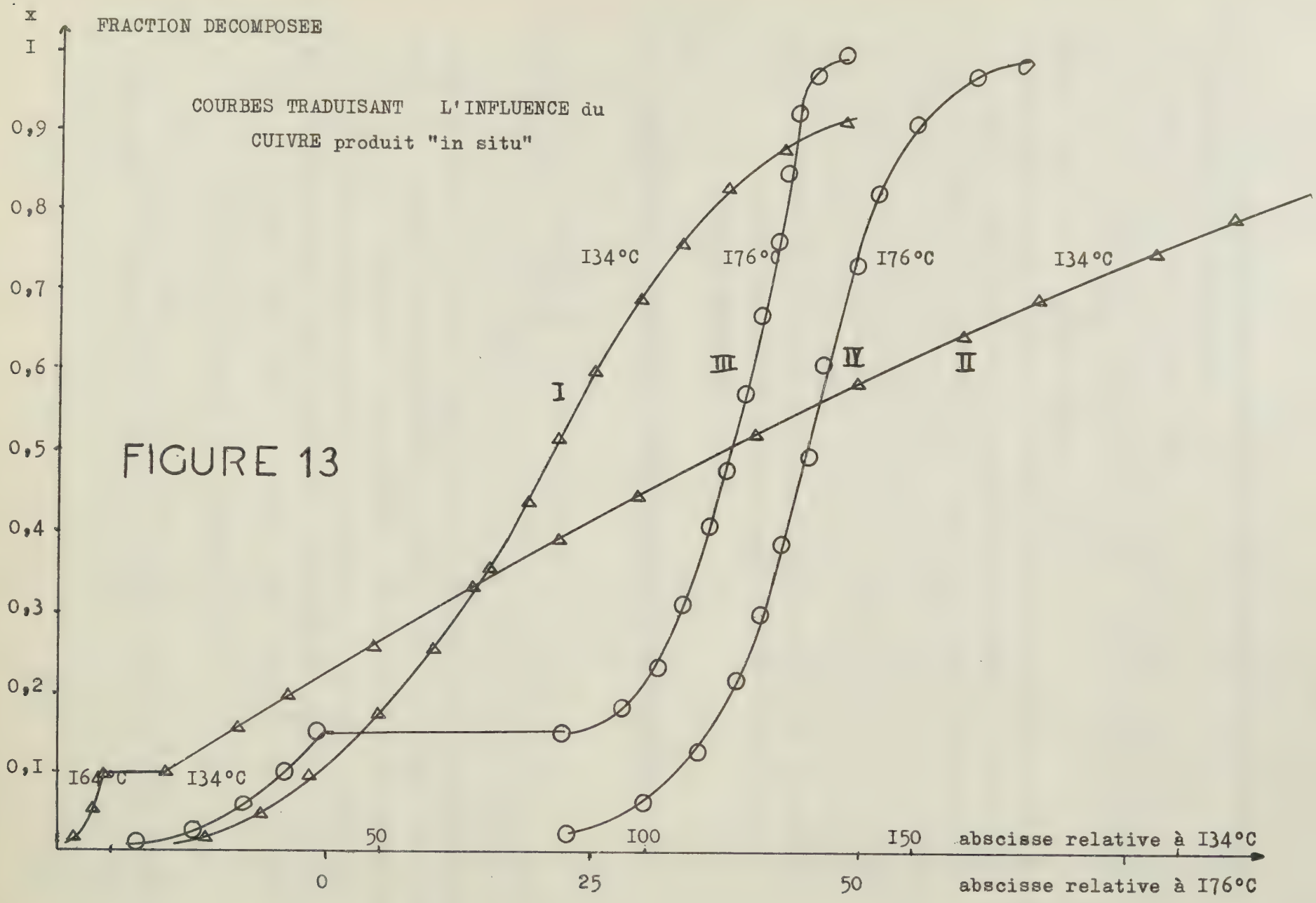

x
I
FRACTION DECOMPOSEE
COURBES TRADUISANT L'INFLUENCE du
CUIVRE produit "in situ"
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,I
I34°C
I76°C
I76°C
I34°C
I
III
IV
II
I64°C
I34°C
50
I00
I50
abscisse relative à I34°C
0
25
50
abscisse relative à I76°C

FIGURE 13

catalyseur un composé de la forme HCOO-Me.

Le formiate cuivreux ainsi obtenu se décomposerait en :

$$2\ HCOO\ Cu \longrightarrow 2\ Cu + HCOOH + CO_2 \qquad (III, 16)$$

Nous voyons ici qu'à partir d'un atome de cuivre nous en retrouvons deux. Pour reprendre les notations mêmes de la théorie, la vitesse spécifique de ce processus de transfert sera k_1.

Le mécanisme d'interruption de ces chaînes pourrait être dû à la rencontre de deux germes de cuivre qui détruirait ainsi un certain nombre de germes actifs et une possibilité de ramification.

Quelques expériences vont nous permettre de préciser l'influence du cuivre formé au cours de la décomposition du formiate sur la cinétique de la décomposition.

D - INFLUENCE DU CUIVRE SUR LA DECOMPOSITION DU FORMIATE

a- Cuivre formé "in situ"

Chauffons normalement du formiate cuivrique à 134°C, nous obtenons une perte de poids en fonction du temps schématisée par la courbe I de la figure 13. Si nous chauffons un même poids de formiate à 161°C pendant 20 minutes de façon que 10 % de la décomposition soient réalisés, nous aurons formé du cuivre dans la masse même du formiate. Continuons la décomposition à la température de 134°C, nous obtenons une perte de poids représentée par la courbe II de la figure 13. Nous avons supprimé le caractère autoaccéléré de la réaction, comme si le cuivre formé à 161° était moins actif que le cuivre formé à 134°C.

Réalisons l'opération inverse : décomposition normale du formiate à 176°C (courbe III fig.13) et chauffage d'un même poids de formiate d'abord à 145°C puis à 176°C (courbe IV). Nous avons accéléré la décomposition.

Portons alors (fig.14) le logarithme de la fraction

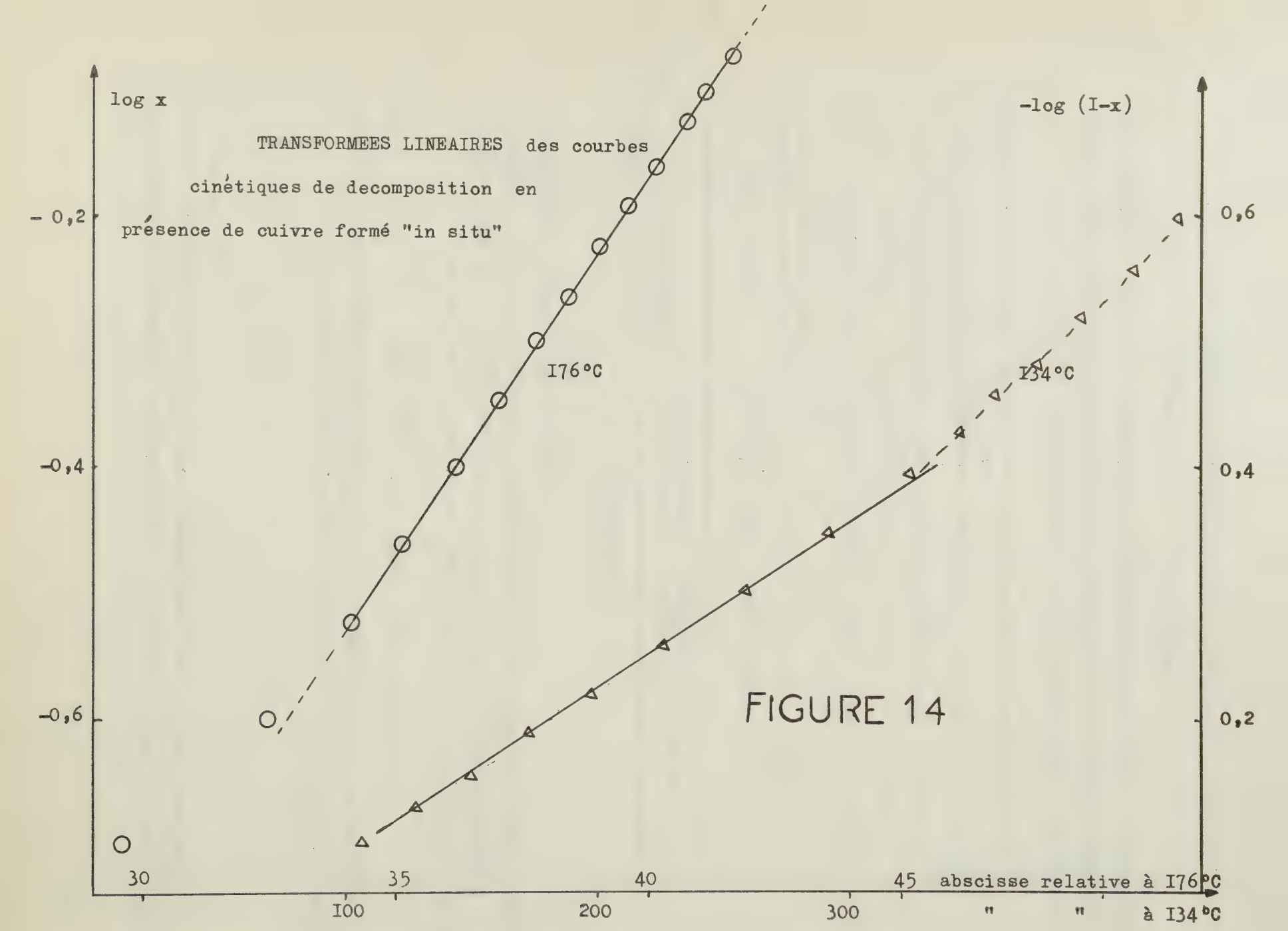

log x
-log (I-x)
TRANSFORMEES LINEAIRES des courbes
cinétiques de decomposition en
présence de cuivre formé "in situ"
I76°C
I34°C
- 0,2
-0,4
-0,6
0,6
0,4
0,2
30
35
40
45 abscisse relative à I76°C
100
200
300
" "
à I34°C

FIGURE 14

décomposée en fonction du temps pour la manipulation faite à 176°C après nucléation à 145°C. Nous constatons que la loi cinétique observée est :

$$\text{Log } x = kt \qquad k = 0{,}14 \text{ min}^{-1}$$

Sur la même figure on peut voir que la thermogravimétrie faite à 134°C après nucléation à 161°C obéit à la loi cinétique :

$$\text{Log } \frac{1}{1-x} = kt \quad \text{avec} \quad k = 0{,}0030 \text{ min}^{-1}$$

Le tableau V rassemble les résultats. L'influence de la température de "nucléation" sur la vitesse de décomposition du formiate cuivrique apparaît nettement ici, le cuivre formé à basse température étant plus actif.

Tableau V

Température	Loi cinétique observée	domaine de validité	le min^{-1}
176° normal	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,15 à 0,85	0,17
176° après nucléation à 145°C	$\log x = kt$	0,20 à 0,85	0,14
134° normal	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,15 à 0,75	0,025
134°C après nucléation à 161°C	$\log \frac{1}{1-x} = kt$	0,2 à 0,6	0,0030

Dans leur interprétation des décompositions autoaccélérées, PROUT et TOMPKINS relient la probabilité de ramifications des chaînes k_1, à la probabilité d'interruption k_2 par l'équation:

$$k_2 = 2\, k_1\, x \qquad (\text{III,so})$$

Cette équation montre que pour une même fraction

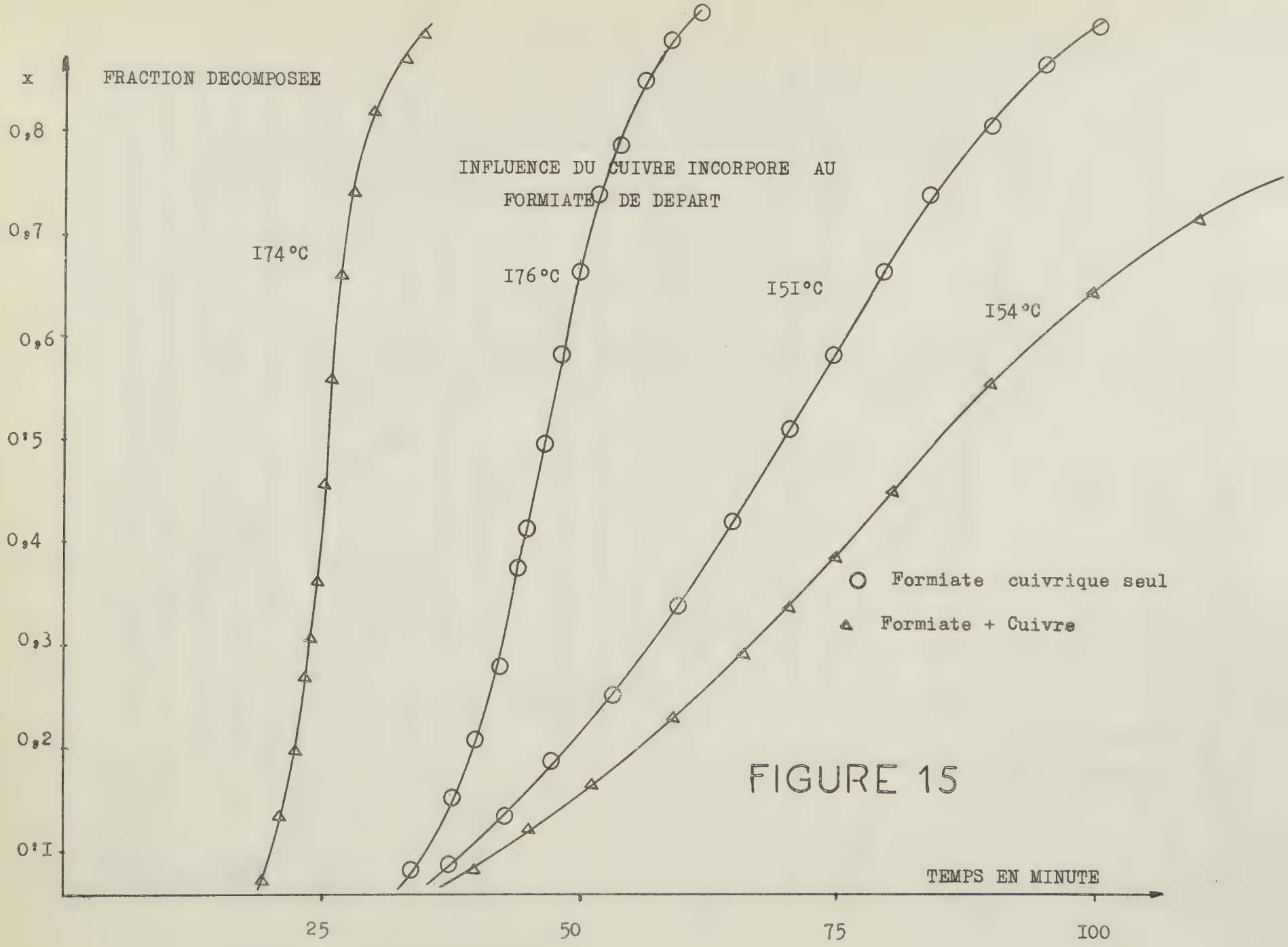

x
FRACTION DECOMPOSEE
0,8
0,7
0,6
0'5
0,4
0,3
0,2
0'I
INFLUENCE DU CUIVRE INCORPORE AU FORMIATE DE DEPART
I74°C
I76°C
I5I°C
I54°C
Formiate cuivrique seul
Formiate + Cuivre
TEMPS EN MINUTE
25
50
75
I00

FIGURE 15

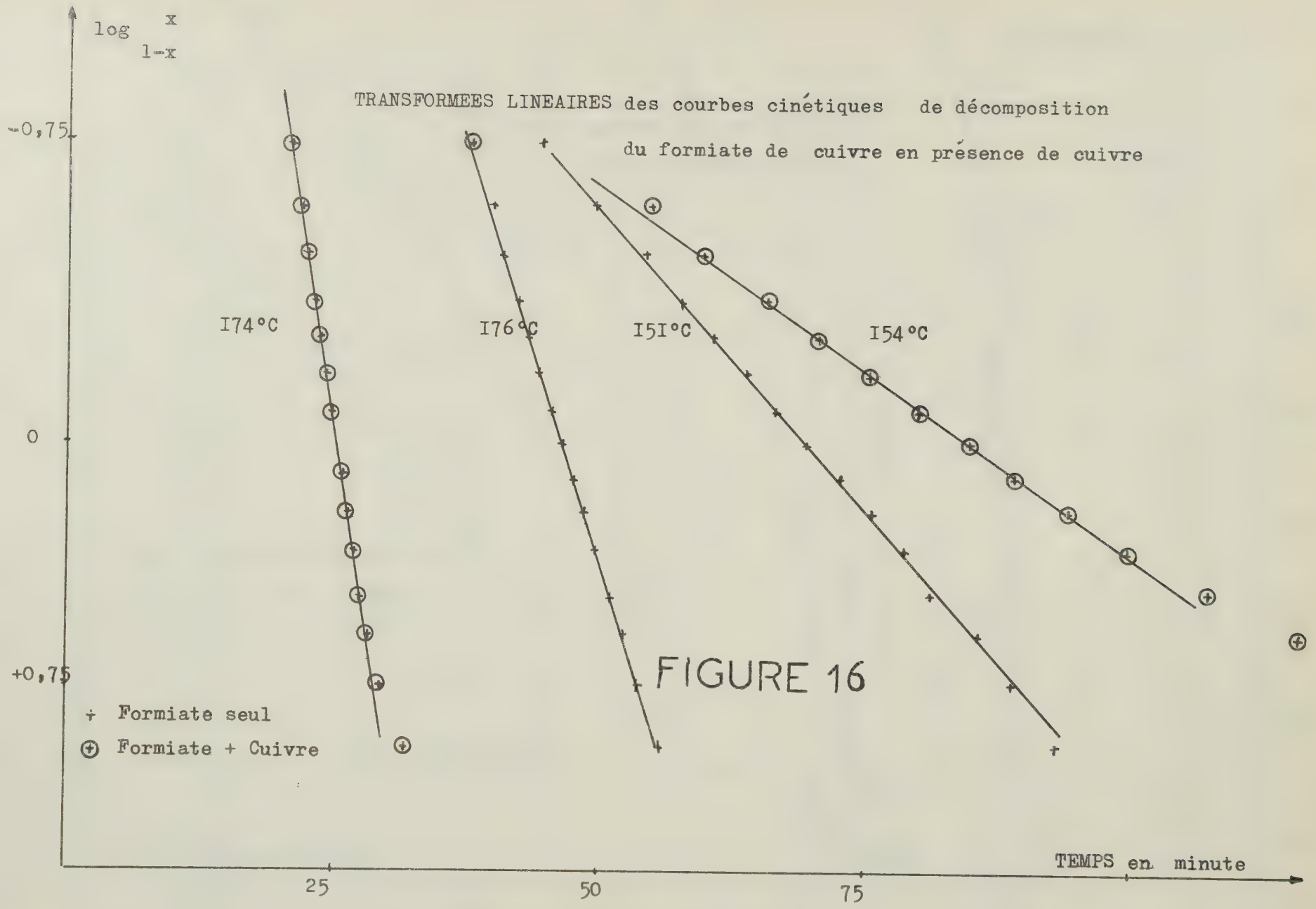

log x/1-x
TRANSFORMEES LINEAIRES des courbes cinétiques de décomposition
du formiate de cuivre en présence de cuivre
-0,75
0
+0,75
I74°C
I76°C
I51°C
I54°C
+ Formiate seul
⊕ Formiate + Cuivre
TEMPS en minute
25
50
75

FIGURE 16

décomposée x, nous devons avoir un grossissement des noyaux de cuivre d'autant plus important que la température est plus élevée.

Après nucléation à 145°C, les germes de cuivre se trouvent plus nombreux dans la masse du formiate puisque moins gros $k_{2\,145} < k_{2\,176°C}$ pour une même fraction décomposée($x = 0,1$). Lorsque nous reprenons notre expérience à 176°C la vitesse sera plus grande qu'après une nucléation normale à 176°C.

Le même raisonnement s'applique à la réaction faite à 134°C. Les germes formés à 161°C sont moins nombreux qu'à 134°C, de ce fait lorsqu'on reprend l'expérience, la dissociation évolue moins vite et perd même son caractère autoaccéléré.

b- Cuivre mélangé au produit de départ

Nous avons mélangé au mortier à poids égaux du formiate de cuivre avec du cuivre obtenu lors d'une précédente décomposition faite à 145°C,les diagrammes de la figure 15 permettent de comparer les résultats de décompositions faites à 174°C et 154°C (courbes I et IV) avec ce mélange, aux résultats obtenus avec du formiate cuivrique seul (courbes II et III) à 176°C et 151°C. Sur la figure 16 sont portées les transformées linéaires de ces quatre courbes (dans le système de coordonnées $, \log \frac{x}{1-x}, t$). Ces quatre décompositions obéissent à la loi cinétique

$$\text{Log } \frac{x}{1-x} = kt_1 + \text{Cte}$$

Il est intéressant de noter la double influence du cuivre sur la décomposition.

- Influence accélératrice à 174°C puisque $k_{1\,174} > k_{1\,176}$
- Influence inhibitrice à 154°C car $k_{1\,154} < k_{1\,151}$

Deux décompositions faites à 142 et 132°C permettent de compléter l'étude de l'influence du cuivre sur la réaction. La figure 17 montre en effet que la loi cinétique observée est de la forme

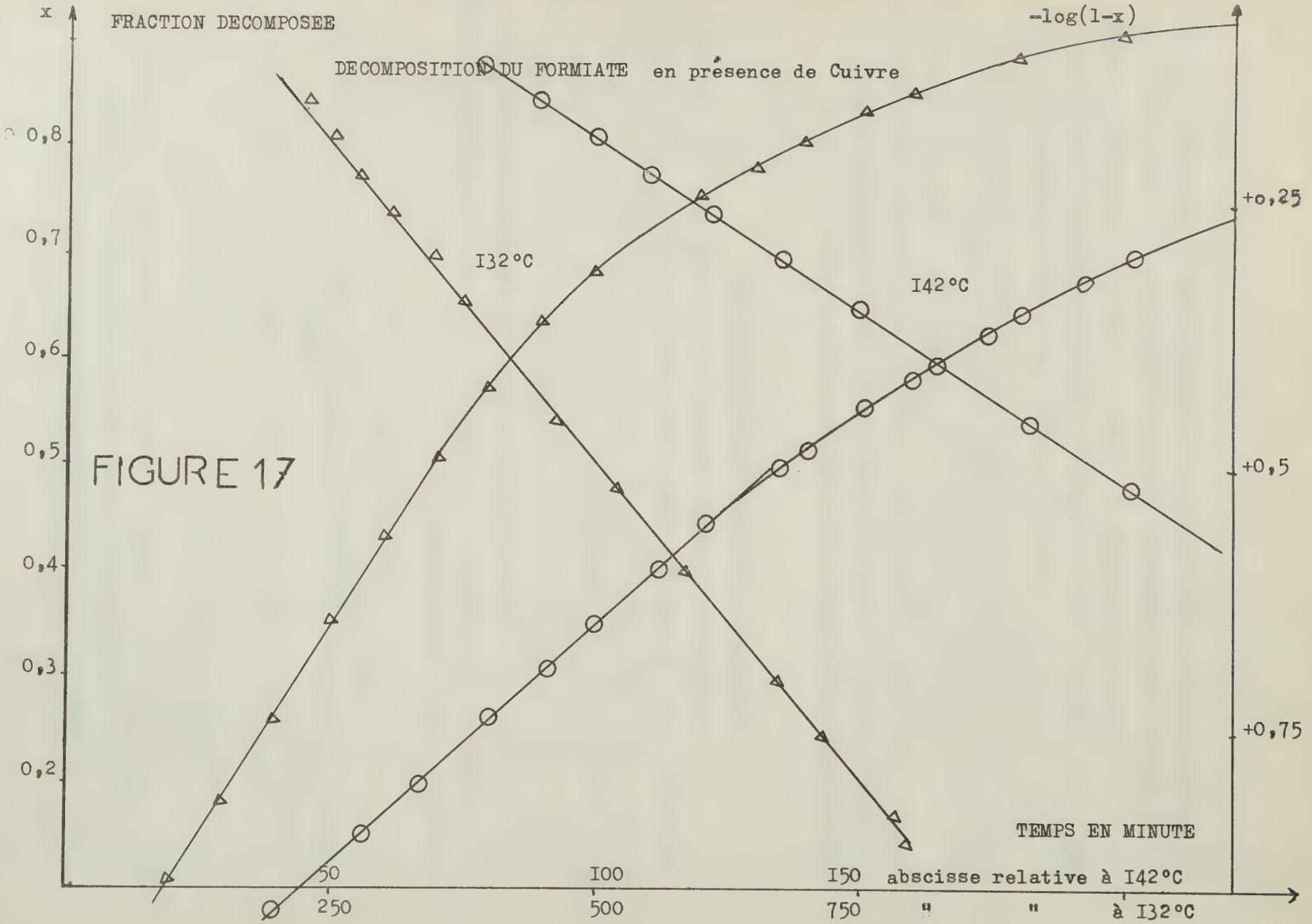

x
FRACTION DECOMPOSEE
-log(1-x)
DECOMPOSITION DU FORMIATE en présence de Cuivre
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
+0,25
+0,5
+0,75
I32°C
I42°C
TEMPS EN MINUTE
50
100
150
abscisse relative à I42°C
250
500
750
"
"
à I32°C

FIGURE 17

Tableau VI

Caractéristiques de décomposition	loi cinétique observée	Domaine de validité	Valeur de la constante	N° d'ordre
176° décomposition normale	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,15 à 0,85	0,17	1
176° après nucléation à 145°C	$\log x = kt$	0,20 à 0,85	0,14	2
192° mélange F Cu^{++} + Cu	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,15 à 0,85	0,785	3
174° mélange F Cu^{++} + Cu	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,20 à 0,75	0,406	4
154° mélange F Cu^{++} + Cu	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,25 à 0,65	0,044	5
151°C décomposition normale	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,15 à 0,80	0,053	6
134°C après nucléation à 161°	$\log \frac{1}{1-x} = kt$	0,2 à 0,6	0,0030	7
134°C décomposition normale	$\log \frac{x}{1-x} = kt$	0,15 à 0,75	0,0250	8
142°C mélange F Cu^{++} + Cu	$\log \frac{1}{1-x} = kt$	0,30 à 0,70	0,0094	9
132°C mélange F Cu^{++} + Cu	$\log \frac{1}{1-x} = kt$	0,30 à 0,80	0,0027	10

$\log \frac{1}{1-x} = kt$.

Ce résultat cinétique est analogue à celui trouvé lors de la décomposition du formiate cuivrique à 134°C après nucléation à 161°C.

Le Tableau VI résume l'ensemble des observations faites au cours de l'étude de l'influence du cuivre sur la décomposition du formiate cuivrique. L'évolution des lois cinétiques des lignes 1,2,7,8 montre l'influence de la température de germination, c'est-à-dire du nombre de centres actifs. Mais on ne peut comparer les valeurs de k puisqu'elles ne sont pas issues des mêmes lois cinétiques.

Comparons les résultats 7 et 10. A 134°C après nucléation à 161°C, nous observons la loi cinétique $\log \frac{1}{1-x} = kt$ avec k=0,0030. A 132°C le formiate cuivrique mélangé au cuivre se décompose selon la même loi, la valeur de la constante de vitesse est 0,0027 . Dans ce dernier cas, on peut supposer qu'il se forme, à la surface du formiate, plus de germes que dans la décomposition faite normalement à 132°C puisque chaque grain de formiate est entouré par des cristallites de cuivre. S'il y a plus de germes en surface, il se forme un plus grand nombre de chaînes mais, ces chaines interfèrent plus souvent d'où résulte en fait un "frittage" des centres actifs plus important. Nous arriverons ainsi à un état analogue à celui obtenu par nucléation à 161°C.

Nous voyons apparaître ici l'influence de l'état superficiel du solide, qui peut fournir des germes plus ou moins frittés, donc plus ou moins actifs pour la propagation de la réaction.

Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'influence accélératrice du cuivre observée à 192° et 174°C en présence de métal (lignes 3 et 4). En effet si la loi cinétique reste la même, les valeurs de k_1 sont supérieures aux valeurs correspondantes obtenues avec le formiate cuivrique seul.

Si nous admettons que la probabilité de ramification des chaînes k_1, n'est pas seulement fonction de la température mais

dépend aussi du nombre de germes présents au départ, de leur distribution, ou des défauts cristallins du réseau, on peut alors, tout en conservant le rapport $\frac{k_2}{k_1} = 2x$ avoir des valeurs de k_1 et k_2 plus grandes pour deux systèmes évoluant à une même température

CONCLUSIONS.

La loi cinétique observée au cours de la thermodécomposition sous vide du formiate cuivrique est de la forme:

$$\log \frac{x}{1-x} = k_1 t + C^{te}$$

Nous avons admis :

- que le transfert d'un électron de l'ion formiate vers le cuivre déjà formé peut être l'agent responsable de cette allure autocatalytique de la dissociation. Ce transfert implique que la réaction relève d'un mécanisme en chaînes ramifiées,

- que la possibilité d'interruption de ces chaînes peut être dûe à leur interférence. Deux germes donnent un noyau de cuivre plus gros, mécanisme qui détruit donc un certain nombre de centres actifs.

Nous avons montré ensuite que l'introduction de cuivre dans le produit de départ inhibe ou accélère la décomposition, l'explication de ces deux phénomènes pouvant être cherchée, l'une du côté du grossissement plus rapide des noyaux de cuivre parce que le nombre de germes est plus grand à la surface du produit, l'autre dans le fait que la constante de ramification des chaînes n'est pas seulement fonction de la température mais aussi de la distribution comme du nombre de germes à la surface et des défauts du réseau cristallin.

Si l'influence du cuivre est montrée de façon nette, il reste une part d'obscurité sur l'état des individualités réactives et la nature des chaînes. Il ne peut s'agir ici de chaines "énergétiques" comme l'a fait remarquer MACDONALD (69). En effet, si la

réaction était due à un tel mécanisme, la dissociation devrait être très rapide et même explosive. Or nous avons observé ce phénomène autocatalytique lors de décompositions durant une semaine et plus. On ne peut donc considérer que le cuivre recevant une part de l'énergie de dissociation passe dans un état excité et devient plus réactif. Nous avons estimé que ce mécanisme était lié au pouvoir réducteur du cuivre. On peut aussi penser que l'énergie perdue par deux germes de cuivre lors de la formation d'un noyau plus important procure aux noyaux isolés une réactivité exceptionnelle.

Chapitre IV

PREPARATION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DU FORMIATE CUIVREUX

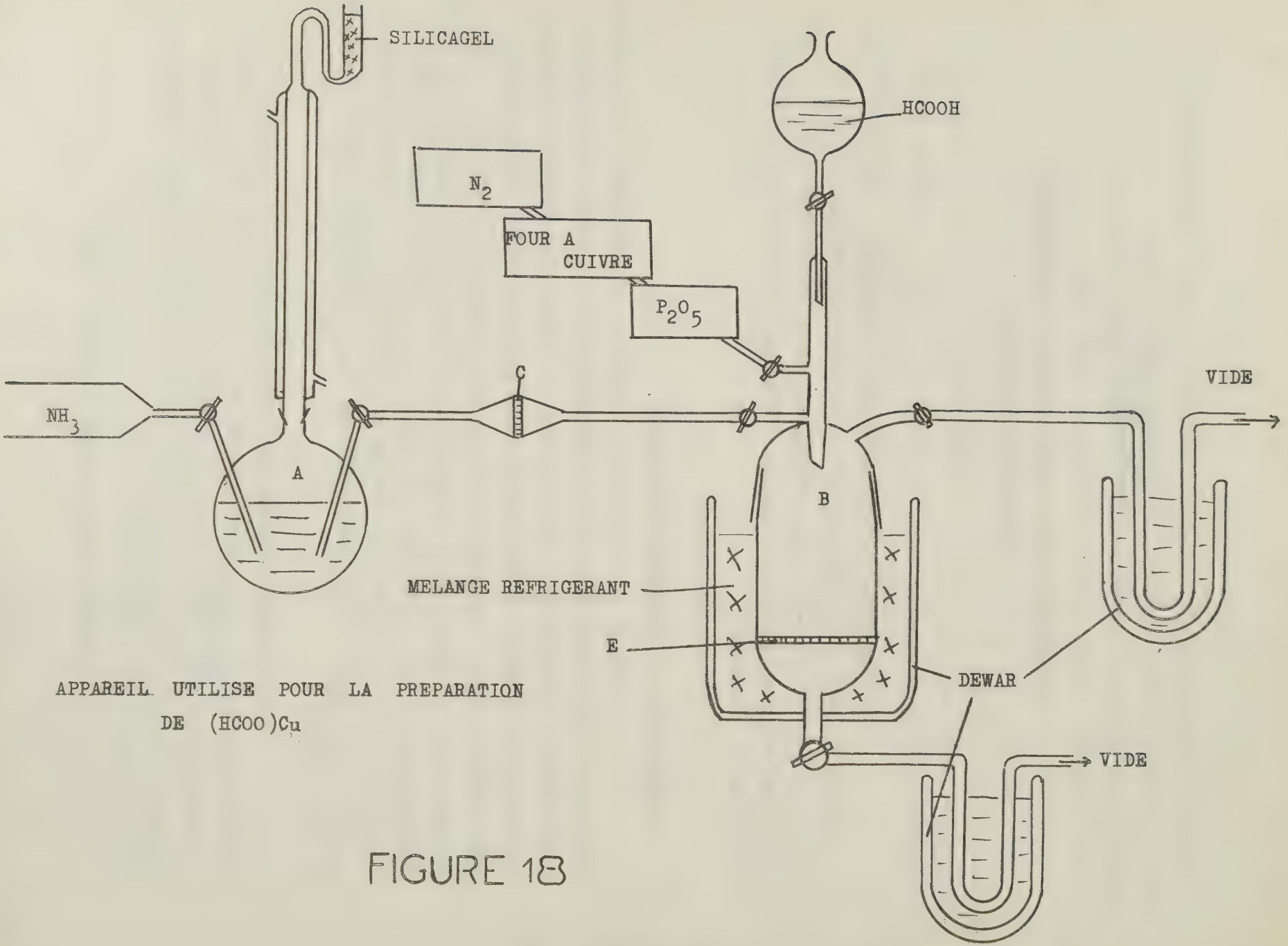
L'étude de la décomposition du formiate cuivrique nous a conduit à admettre l'existence d'un composé intermédiaire qui serait du formiate cuivreux. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris de préparer puis d'étudier la décomposition thermique de ce produit.

A - PREPARATION DU FORMIATE CUIVREUX

On trouve peu de traces, dans la littérature, de la préparation du formiate cuivreux. CHRETIEN (54) propose une méthode fort simple: dissolution de Cu_2O dans l'acide formique et précipitation par l'alcool. Nous verrons que cette méthode ne peut pas, sous cette forme, conduire au résultat. AMIEL (55) chercha, sans succès, à le préparer par réduction en tube scellé du formiate cuivrique par l'acide formique. Il semble que seuls KELLER et KOROSY (14)(15) l'aient isolé lors de la décomposition du formiate cuivrique en se servant de sa volatilité et en l'entrainant par un courant de gaz inerte.

Nous avons cherché nous-même un moyen de préparer le formiate cuivreux. Le cuivre est un métal possédant un potentiel d'oxydo-réduction positif, on ne peut donc préparer ses sels par simple attaque acide. L'action de l'acide formique sur l'oxyde cuivreux devrait conduire au résultat :

$$HCOOH + Cu_2O \longrightarrow HCOO\ Cu + H_2O$$



APPAREIL UTILISE POUR LA PREPARATION
DE $(HCOO)Cu$

FIGURE 18

Ce procédé s'est avéré inutilisable car le formiate cuivreux s'hydrolyse et les ions cuivreux se dismutent

$$2\ Cu^{+} \rightleftharpoons Cu + Cu^{++}$$

$$K_{20°C} = \frac{[Cu^{++}]}{[Cu^{+}]^2} = 10^6$$

C'est en passant par l'intermédiaire d'un complexe ammonié, que nous avons réussi à obtenir le produit désiré.

La préparation comporte deux stades :

a- obtention du formiate cuproammoniacal par réduction du formiate cupriammoniacal au moyen du cuivre en milieu méthylique:

$$Cu(NH_3)_2(HCOO)_2 + Cu \longrightarrow 2\ Cu(NH_3)_2HCOO$$

b- précipitation du formiate cuivreux par l'acide formique

$$Cu(NH_3)_2HCOO + 2\ HCOOH \longrightarrow 2\ H\ COO\ NH_4 + \underset{\downarrow}{H\ COO\ Cu}$$

Nous nous sommes heurté à trois difficultés principales.
Le formiate cuproammoniacal est très oxydable. Le formiate cuivreux est hydrolysable, dismutable à la température ordinaire et légèrement oxydable en milieu alcoolique. De ce fait, nous avons opéré dans un appareil spécial schématisé dans la figure 18.

Nous plaçons, dans le ballon A, 180 g de formiate cuivrique avec 100 g de poudre de cuivre et 1,5 l de méthanol (pur du commerce à 99 %). On fait barbotter de l'ammoniac dans le liquide. Le complexe cuivrique se forme et le milieu s'échauffe fortement. On fait bouillir à reflux pendant 6 jours. La réduction du formiate cuivrique ammoniacal par le cuivre est alors complète. La solution est incolore. On balaie le récipient B et son tube de raccordement avec A par un courant d'azote débarrassé de son oxygène par passage sur du cuivre porté à 500°C.
On fait le vide dans B et on aspire le liquide de A à travers le verre fritté C qui arrête l'excès de cuivre. On ôte alors le plus possible d'ammoniac contenu dans le liquide de B par aspiration à

la pompe à palettes pendant 2 heures, afin d'éviter une trop forte production ultérieure de $H\ COO\ NH_4$. On ajoute alors par la boule à brome 125 cm^3 d'acide formique pur du commerce à 98-100 %. Le formiate cuivreux et le formiate d'ammonium précipitent en grains très fins. On refroidit très rapidement à -80°C, à l'aide d'un mélange de carboglace et d'acétone, dans le but de diminuer les vitesses d'hydrolyse et de dismutation de ce produit. On lave la pâte avec du méthanol anhydre qui dissout l'acide formique, l'eau et le formiate d'ammonium. Le méthanol anhydre est préparé selon la méthode proposée par NEHME (56). Il ne faut pourtant pas prolonger le lavage, car cela entrainerait l'élimination de l'excès d'acide formique qui empèche l'hydrolyse du sel cuivreux. On sèche ensuite ce dernier sous vide en élevant la température du bain réfrigérant. Pour ce faire on remplace le mélange de carboglace et d'acétone par un mélange de chlorure de sodium et de glace. Le produit est conservé dans un dessiccateur sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Au bout de 3 semaines, le sel présentant une couleur rose indice d'une dégradation, nous fûmes amené à le conserver à basse température (au sein d'un mélange réfrigérant de carboglace et d'acétone).

L'analyse des éléments a donné

	% théoriques	% expérimentaux
C	11,08	11,25
H	0,92	1
Cu	58,5	57,7
N	0	0

L'impureté principale ne peut être que du formiate cuivrique(ce qui explique l'excès de carbone et le défaut de cuivre, car le dosage de l'azote est négatif).

B - DETERMINATION DE STRUCTURE AUX RAYONS X

Pour confirmer que notre produit était un sel nouveau, nous avons déterminé sa structure par diffraction X

Tableau VII

N° des raies	angle de diffraction	d en Å	$\frac{I}{I_o}$	Formiate cuivrique d en Å	I/I_o
1	2	3	4	5	6
1	7° 15'	7,08	1		
2	9° 50'	5,23	0,10	4,90	1
3	11° 20'	4,54	0,30	4,60	0,7
4	17° 17'	3,01	0,10	4,29	0,5
5	18° 12'	2,86	0,30		
6	19° 28'	2,68	0,40	2,61	0,7
7	20° 12'	2,59	0,10		
8	21° 55'	2,39	0,15		
9	22° 15'	2,36	0,10		
10	23° 12'	2,27	0,10		
11	24° 45'	2,14	0,10		
12	25° 10'	2,10	0,25		
13	29° 30'	1,81	0,10		
14	34° 15'	1,59	0,10		
15	38° 24'	1,44	0,10		
16	44° 45'	1,27	0,10		

Le Tableau VII montre que les distances interéticulaires observées sont très différentes de celles du formiate cuivrique (57) (la colonne 5 du Tableau ne fournit que les raies les plus intenses du formiate cuivrique).

C - ESSAI DE MESURE DE LA CHALEUR DE FORMATION DU FORMIATE CUIVREUX

La loi de HESS: "la chaleur de réaction est égale à la somme des chaleurs de formation des corps formés par la réaction diminuée de la somme des chaleurs de formation des réactifs de départ", permet une mesure indirecte des chaleurs de formation.

Réalisons par exemple, la dismutation du formiate cuivreux. Si nous pouvons mesurer l'énergie échangée au cours de la réaction, nous pourrons calculer la chaleur de formation du formiate cuivreux, puisque nous connaissons celle du formiate cuivrique.

Nous avons réalisé la dismutation du sel par de l'eau contenant 10 % d'acide formique pour éviter la formation de sels basiques de cuivre.

$$2\ H\ COO\ Cu \longrightarrow (H\ COO)_2\ Cu + Cu \qquad (\ IV,\ 1\ )$$

Trois essais préliminaires nous ont permis de vérifier que l'équation (IV, 1) décrivait entièrement le phénomène. Si, après réaction, nous dosons par électrolyse le cuivre métallique formé, nous pouvons comparer la quantité de cuivre dosée à la quantité théorique déduite de l'équation (IV, 1)

Poids de H COO Cu	poids théorique de cuivre	poids trouvé
56,12 mg	32,84	32,80
62,23	36,41	36,50
50,01	29,26	29,11

Les pesées sont faites sur une balance au 1/100 de mg. Le tableau précédent montre la très bonne concordance des valeurs théorique et expérimentale.

1/-Appareillage calorimétrique

CELLULE DE MESURE DE LA CHALEUR DE DISMUTATION
DE HCOOCu

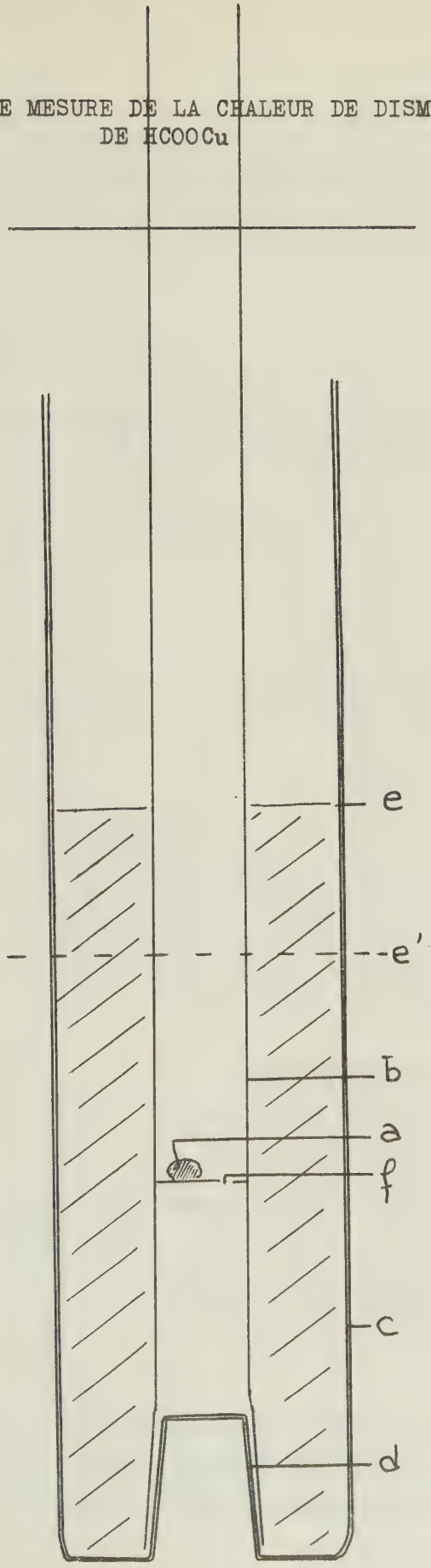


FIGURE 19

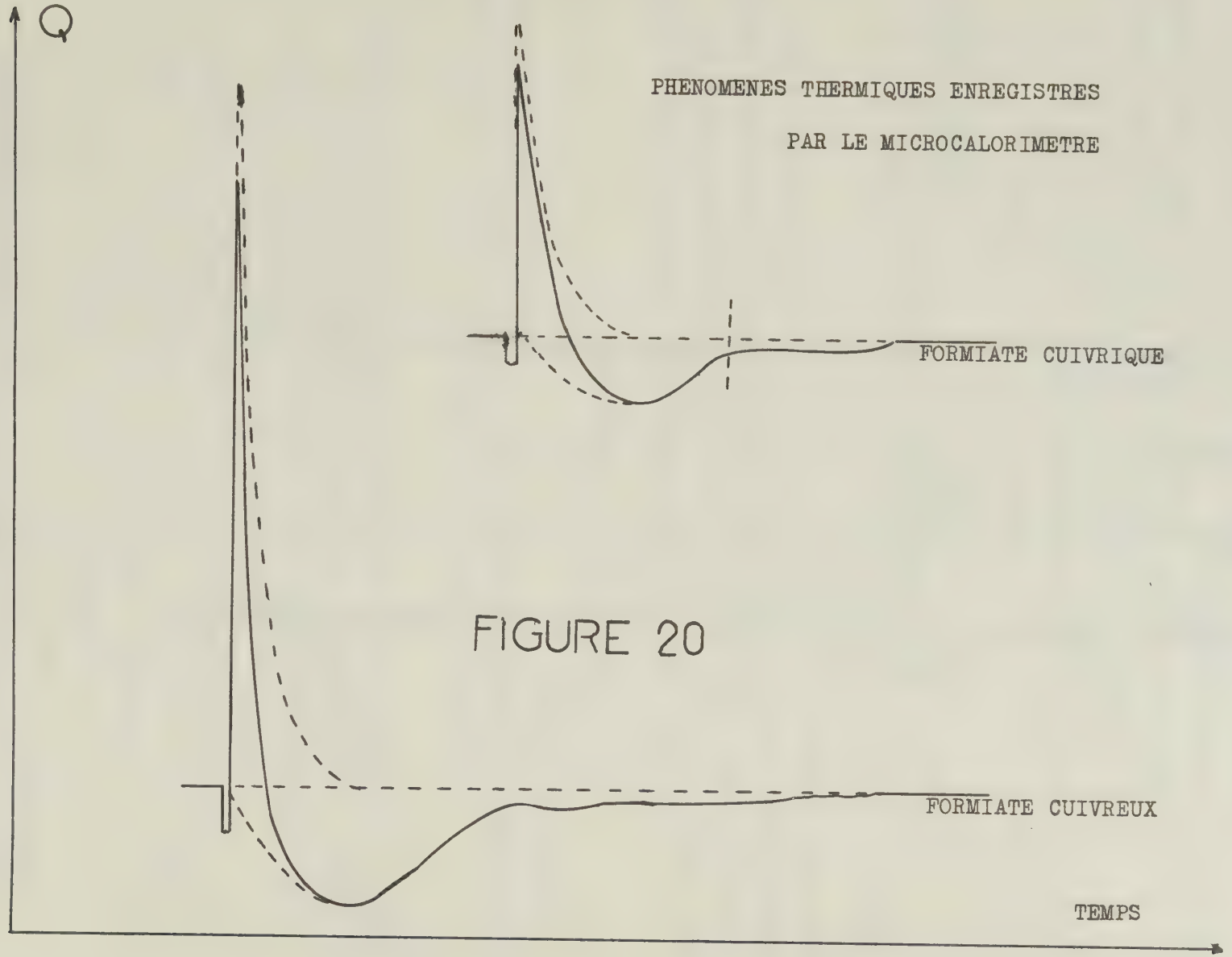

Q
PHENOMENES THERMIQUES ENREGISTRES
PAR LE MICROCALORIMETRE
FORMIATE CUIVRIQUE
FORMIATE CUIVREUX
TEMPS

FIGURE 20

La quantité de chaleur mise en jeu au cours de la réaction est mesurée dans un microcalorimètre du type CALVET(58)(59) parfaitement mis au point par GRAVELLE (60) et déjà décrit par ANTOLINI (31).

2/-Mode opératoire:

Pour mesurer la chaleur de réaction, nous plaçons de 11 à 16 mg de formiate cuivreux (pesé au $\frac{1}{100}$ de mg) en a dans le tube en pyrex b (figure 19) c est la cellule en pyrex en contact avec les thermocouples de mesure. On ajoute 10 cm^3 d'acide formique en e le rodage conique d empêche le liquide de venir sur le produit avant l'expérience.

Après l'établissement de l'équilibre thermique, ce qui demande 2 à 3 heures, on soulève le tube b , par le rodage d démis, le liquide monte dans c et passant par le trou f déclenche la réaction.

3/-Résultat des mesures

Les courbes enregistrées sont reproduites dans la figure 20. Elles montrent la très grande complexité du phénomène observé. Pour essayer d'interprêter cette suite d'effets exothermique puis endothermique, nous avons fait un essai analogue avec un même poids de formiate cuivrique.

Le tracé des courbes d'enregistrement (fig.20) relatives aux formiates cuivreux et cuivrique montre une nette ressemblance. CALVET (61) a mis au point une méthode graphique pour séparer deux phénomènes concommittants, l'un exothermique rapide, l'autre endothermique lent. Cette séparation est faite sur nos diagrammes, les deux courbes exprimant les effets calorimétriques qu'on aurait pu observer s'ils avaient été séparés sont celles tracées en pointillé.

L'interprétation des phénomènes observés dans le cas du formiate cuivrique est relativement aisée :

- le premier petit crochet endothermique est dû à l'abais-

sement du niveau de liquide dans la cellule(e vient en e':fig.19)

- le pic exothermique est certainement la chaleur de mouillage du formiate cuivrique par la solution

- le phénomène endothermique est lié à la dissolution du sel, la petite trainée observée après le point A (fig.20) est la chaleur de dilution de la solution obtenue en a (fig.19). En effet si on arrète une opération au point A, on remarque que le liquide contenu en a est bleu alors que le reste est encore incolore.

Dans le cas du formiate cuivreux, les phénomènes exothermique et endothermique sont plus importants pour le même poids de sel (14 mg).Mais la quantité de formiate cuivrique produite au cours de la dismutation est inférieure à 14 mg. Pour expliquer que l'endothermicité observée sur la courbe II soit supérieure à celle observée sur la courbe I, il faut nécessairement admettre que s'ajoute un phénomène endothermique qui ne peut être que la chaleur de réaction. Les valeurs des chaleurs trouvées sont trop faibles pour conduire à des résultats précis. On peut cependant dire que la dismutation est faiblement endothermique. La différence (faible elle aussi) des deux phénomènes exothermiques proviendrait alors d'une chaleur de mouillage différente pour les deux formiates.

D - ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU FORMIATE CUIVREUX

Cette étude fut conduite selon les mêmes méthodes que celles employées au cours de l'étude de la thermolyse du formiate cuivrique, dans le but de comparer les résultats fournis et d'étayer ou détruire les hypothèses émises lors de l'étude de la décomposition du formiate cuivrique.

Elle comprend :

- la détermination de la nature de la phase gazeuse libérée au cours de la dissociation du formiate cuivreux

- l'Analyse de la décomposition grâce à la microanalyse thermique différentielle

- l'Etude cinétique du phénomène.

I . ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE

L'analyse de la phase gazeuse, issue du formiate en décomposition, a été faite par chromatographie suivant une technique que nous avons décrite au chapître premier et qui nous a servi à faire le même travail sur le formiate cuivrique.

Résultats obtenus:

Le Tableau suivant rassemble les résultats

Tableau VII

N° de la ligne	Température	81	96	99	101	106,5	107	120
1	% CO_2 contenu dans les gaz	93	87,5	91		83	88	82
2	% H_2	6,5	6			8,5	10	12
3	% CO	2,5	1,5	2			1,5	
4	cm^3 de gaz recueillis pour 108,5 mg de formiate	12,2	13	13,3	14,2	14,9	14,6	16,7
5	nbre de moles de CO_2 pour 1 molé de H COO Cu	0,51	0,51	0,54		0,55	0,57	0,61

Le nombre de molécules de CO_2 contenues dans le gaz se situe donc aux alentours de 0,5 (ligne N°5, Tableau VII). Un mécanisme peut alors expliquer ceci :

$$H\,COO\,Cu \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,H\,COOH + \tfrac{1}{2}\,CO_2 + Cu \qquad (IV, 2)$$

Si nous portons sur un graphique (fig.21) les volumes

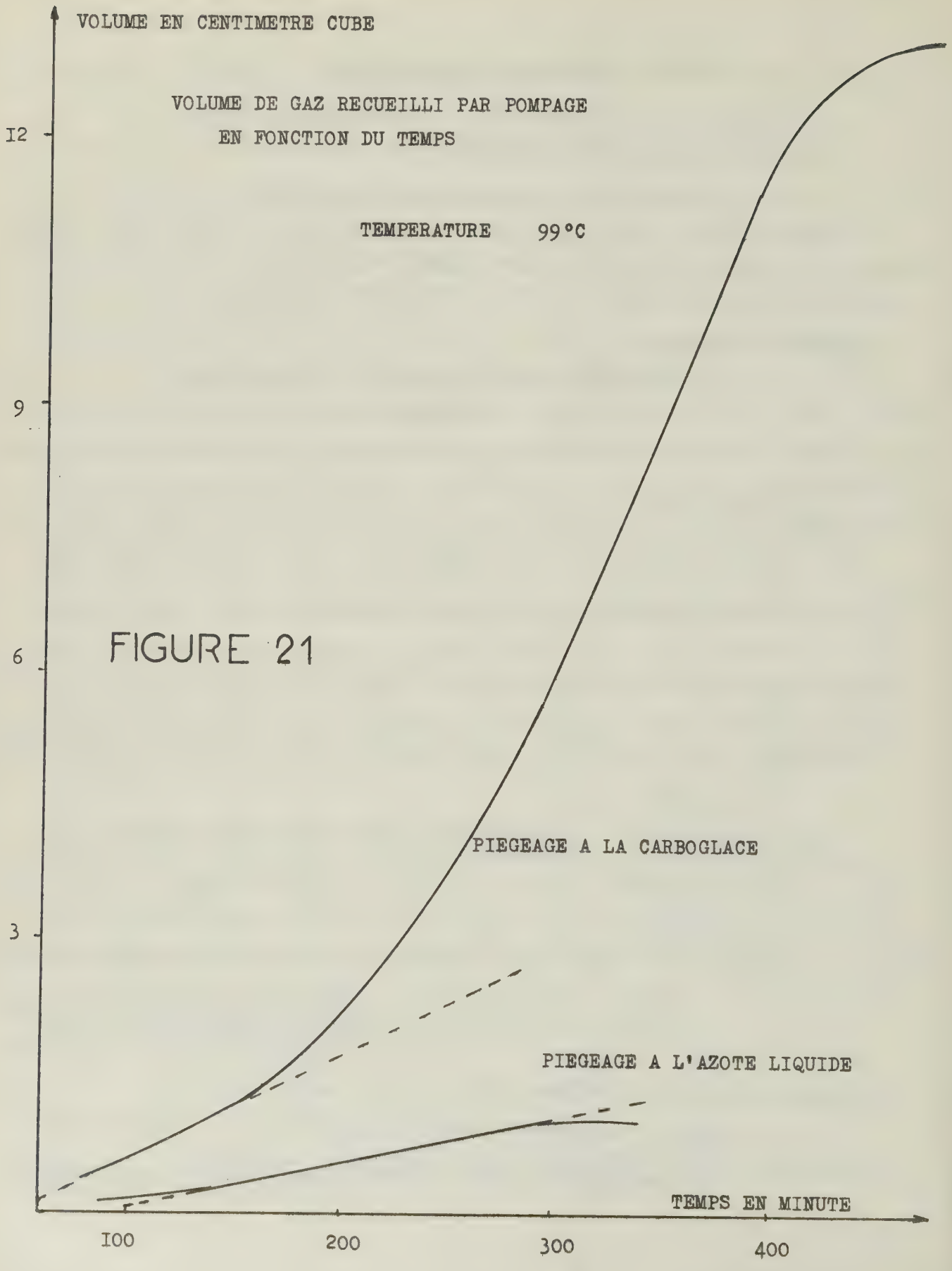

VOLUME EN CENTIMETRE CUBE
VOLUME DE GAZ RECUEILLI PAR POMPAGE
EN FONCTION DU TEMPS
TEMPERATURE 99°C
12
9
6
3
PIEGEAGE A LA CARBOGLACE
PIEGEAGE A L'AZOTE LIQUIDE
TEMPS EN MINUTE
100
200
300
400

FIGURE 21

gazeux dégagés à 99°C, en fonction du temps pour deux expériences faites, l'une avec piégeage à la carboglace (gaz contenant CO_2 , CO, H_2), l'autre avec piégeage à l'azote liquide (gaz ne contenant que CO et H_2), nous remarquons que l'hydrogène ne se dégage qu'au début de la décomposition. La vitesse d'apparition de l'hydrogène est environ le tiers de la vitesse de formation de l'ensemble des gaz.

Nous aurions au début de la réaction :

$$H\ COO\ Cu \longrightarrow Cu + \tfrac{1}{2} H_2 + CO_2 \qquad (IV, 3)$$

Comme dans le cas du formiate cuivrique, nous recueillons très peu d'oxyde de carbone.

Conclusion:

L'ensemble de deux mécanismes rend compte des résultats

$$(H\ COO)\ Cu \longrightarrow Cu + \tfrac{1}{2} CO_2 + \tfrac{1}{2} H\ COOH \quad (IV, 2)$$

$$H\ COO\ Cu \longrightarrow Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2} H_2 \qquad (IV, 3)$$

Le second peut être attribué à la décomposition de l'acide formique sur le cuivre. Nous avons vu que l'hydrogène n'apparaît qu'au début de la décomposition. Deux explications sont alors possibles :

a- les noyaux de cuivre formés au début de la décomposition sont plus actifs pour la dissociation de l'acide formique.

b- la vitesse de départ de phase gazeuse, qui est aussi la vitesse de décomposition du solide est très lente au début de la réaction, le temps de contact des gaz sur le cuivre est peut être alors suffisant pour provoquer la décomposition de l'acide formique engendré.

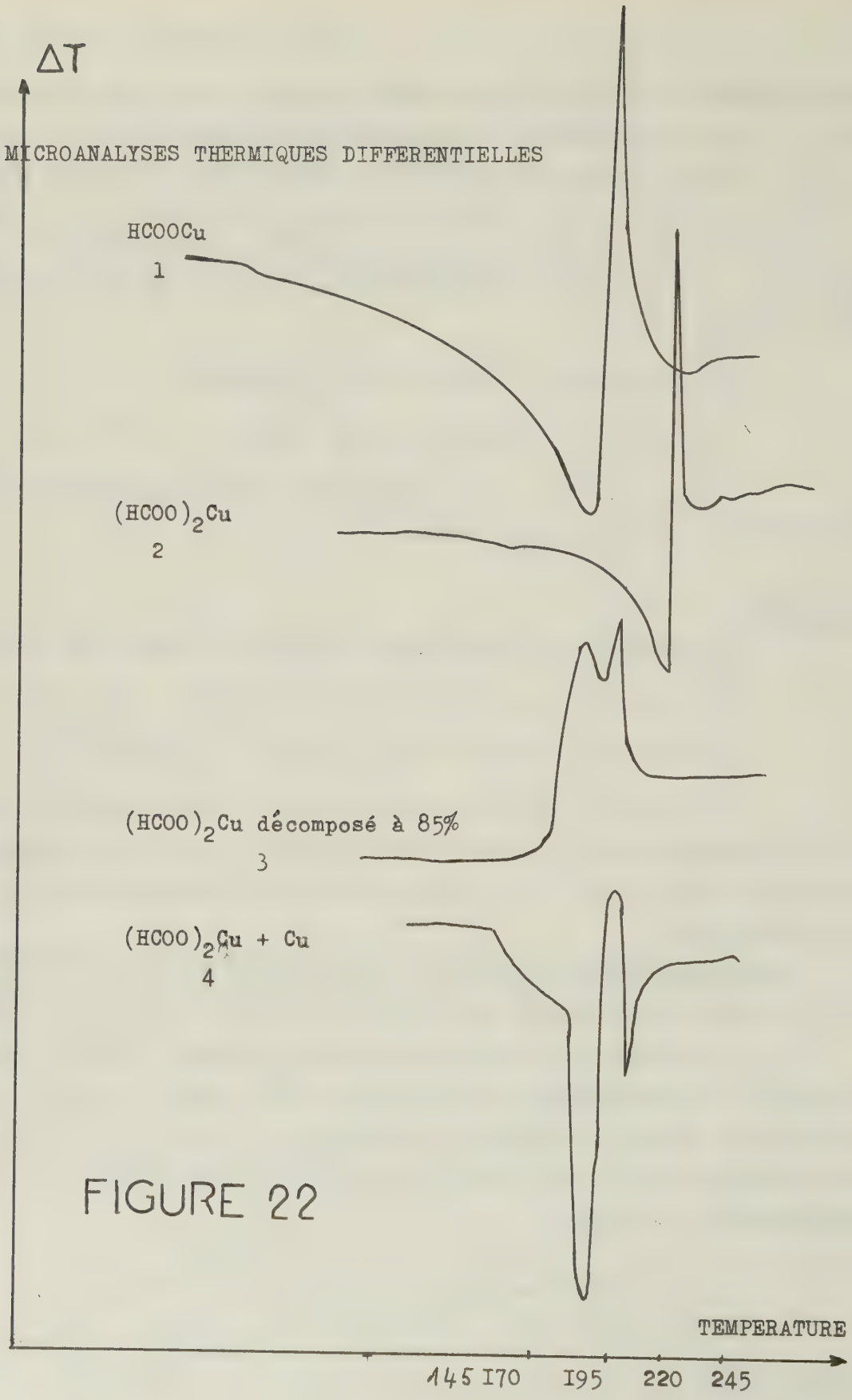

ΔT
MICROANALYSES THERMIQUES DIFFERENTIELLES
HCOOCu
1
(HCOO)2Cu
2
(HCOO)2Cu décomposé à 85%
3
(HCOO)2Cu + Cu
4
TEMPERATURE
145 170 195 220 245

FIGURE 22

2 . MICROANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Nous avons admis (chapître II) qu'au cours du chauffage en montée linéaire de température du formiate cuivrique l'apparition d'un pic exothermique vers 210°C pouvait être dûe à deux causes :

1- Le premier stade endothermique correspond au passage du formiate cuivrique au formiate cuivreux. Le stade exothermique caractérise la dissociation de ce produit.

2- Le formiate cuivrique se décompose en cuivre et c'est le frittage de ce dernier qui est responsable de l'exothermicité.

La figure 22 montre que les phénomènes thermiques observés pour le formiate cuivreux (courbe 1) et le formiate cuivrique (courbe 2) ont la même allure. Ceci exclu donc la première hypothèse, car la décomposition du formiate cuivreux ne devrait être qu'exothermique.

La seule explication possible est alors le frittage du cuivre. Pour étayer cette hypothèse nous avons effectué l'analyse thermique différentielle d'un échantillon de cuivre obtenu par décomposition sous vide de formiate cuivrique à la température de 120°C (nous stoppons la dissociation pour un taux de conversion de 85 %).

La courbe 3 représente les résultats de cette expérience

La courbe 4 ceux obtenus avec un mélange de formiate cuivrique et cuivre (mélange employé au chapître précédent).

Le Tableau VIII résume les résultats obtenus :

Tableau VIII

	pic endothermique	pic exothermique
formiate cuivreux courbe 1	185	195
formiate cuivrique courbe 2	220	235
formiate cuivrique partiellement décomposé courbe 3	Néant	185-195
formiate cuivrique + cuivrique courbe 4	185	195

La comparaison des résultats exprimés par les courbes 3 et 4 est très intéressante. Le pic endothermique de la courbe 4 se trouve être remplacé par un pic exothermique sur la courbe 3, tous deux ayant leur maximum à 185°C. Le pic exothermique à 195°C se retrouve sur les deux courbes. Le pic exothermique à 185°C (courbe 3) ne peut être dû à l'action du cuivre sur le formiate cuivrique puisque dans les mêmes conditions de chauffage, la décomposition d'un mélange de formiate cuivrique et de cuivre fournit un phénomène endothermique (courbe 4). Il ne peut donc être dû qu'au frittage du cuivre préalablement préparé à 120°C. Le pic exothermique remarqué sur cette même courbe à 195°C doit être attribué au frittage du cuivre produit au cours de la décomposition des 15 % de formiate restant dans le produit préparé à 120°C.

Conclusion:

Cette étude montre que le formiate cuivreux n'est pas responsable de l'exothermicité observée au cours du chauffage en montée linéaire du formiate cuivrique. Ce phénomène est à attribuer au frittage du cuivre produit au cours de la dissociation.

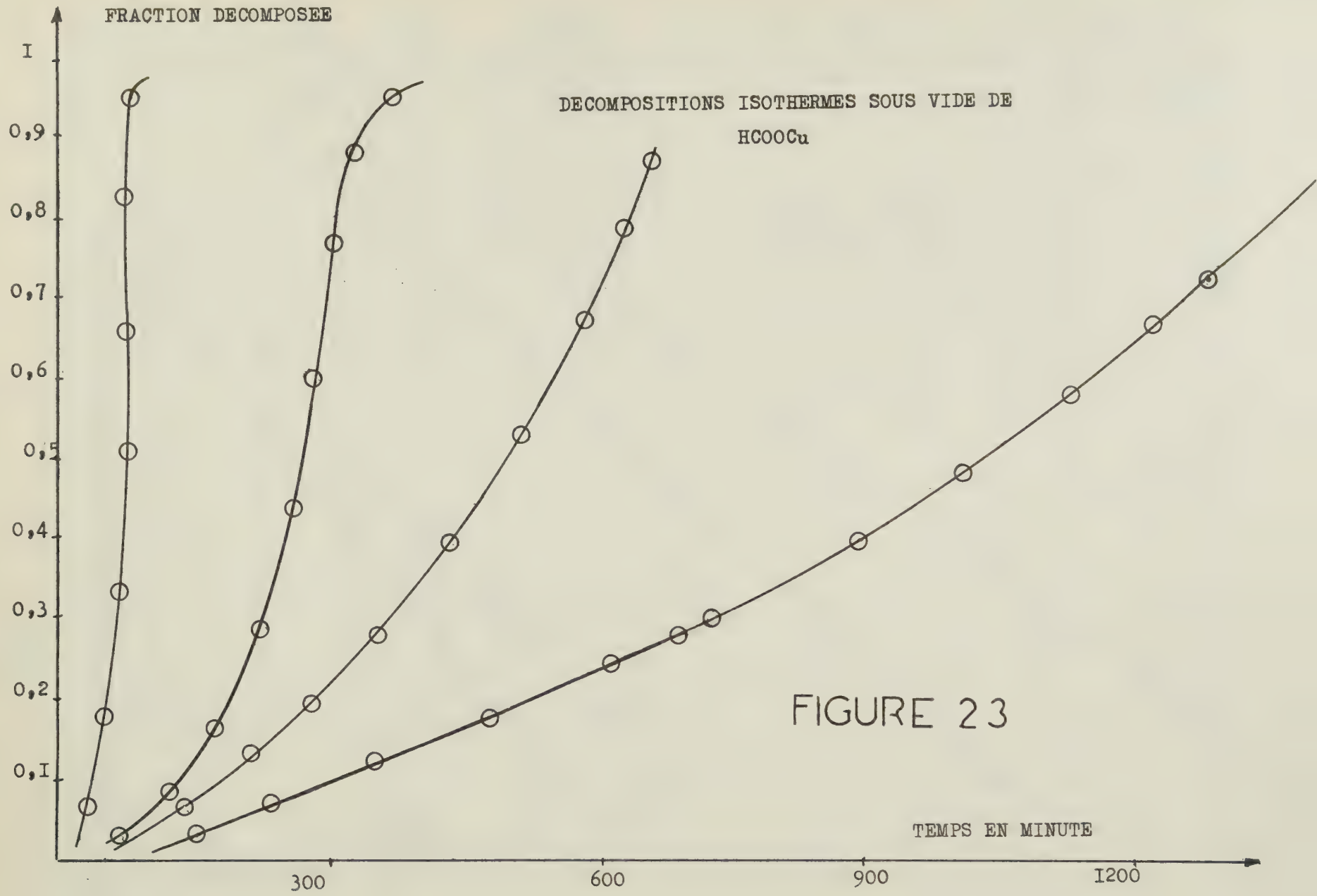

FRACTION DECOMPOSEE
I
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,I
DECOMPOSITIONS ISOTHERMES SOUS VIDE DE
HCOOCu
TEMPS EN MINUTE
300
600
900
I200

FIGURE 23

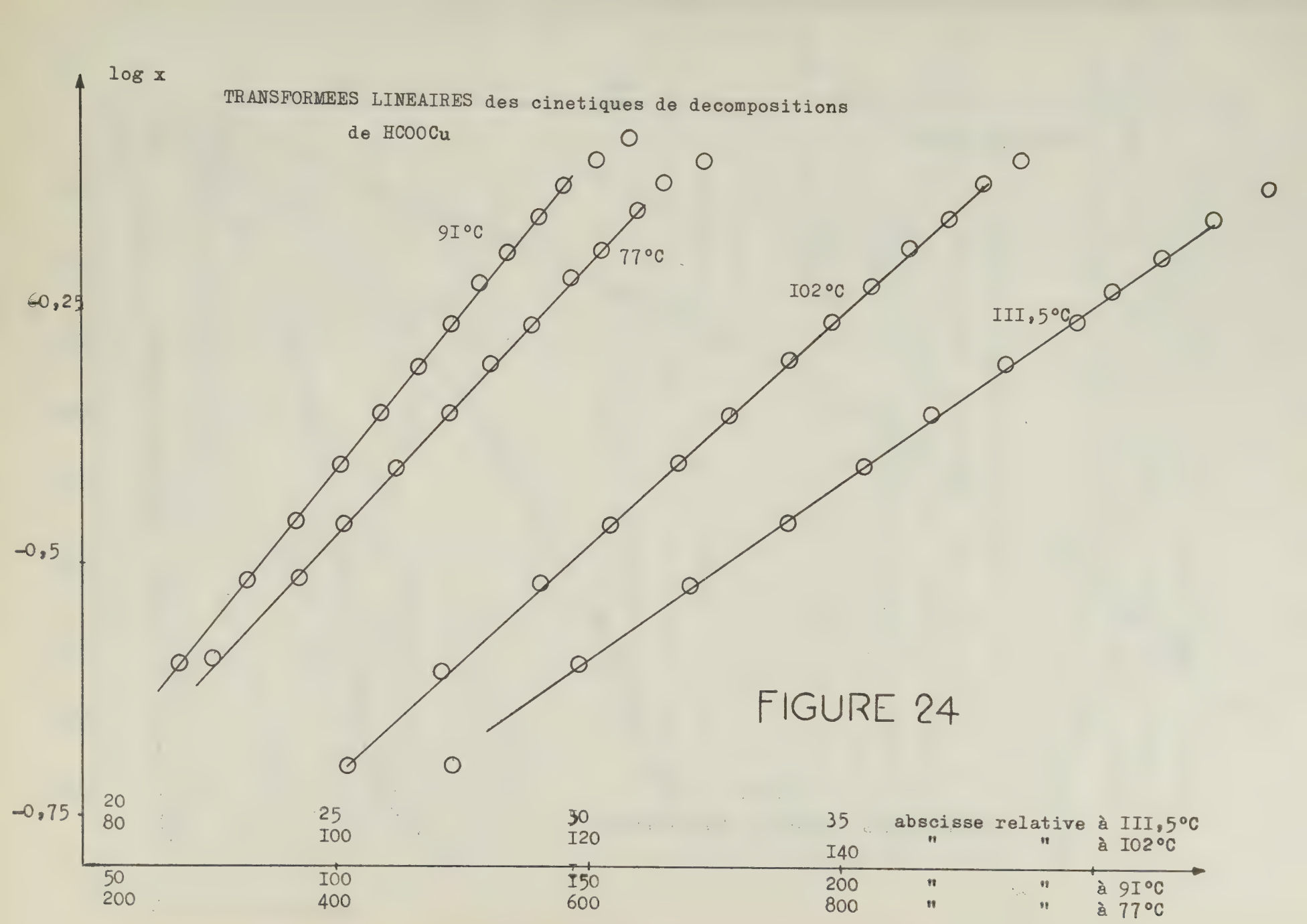

log x
TRANSFORMEES LINEAIRES des cinetiques de decompositions
de HCOOCu
91°C
77°C
102°C
111,5°C
-0,25
-0,5
-0,75
20
80
25
100
30
120
35
140
50
200
100
400
150
600
200
800
abscisse relative à 111,5°C
" " à 102°C
" " à 91°C
" " à 77°C

FIGURE 24

3 . ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ISOTHERME SOUS VIDE

Quelques remarques faites au cours de manipulations montrent l'analogie des décompositions des formiates cuivreux et cuivrique:

a- apparition d'un miroir de cuivre sur les bords de la nacelle

b- la quantité de cuivre recueilli sous forme de miroir n'excède pas 5 % du cuivre total libéré à 120°C au terme de la décomposition. Des dosages de cuivre faits en fin de réaction ont montré que le solide restant est bien du cuivre.

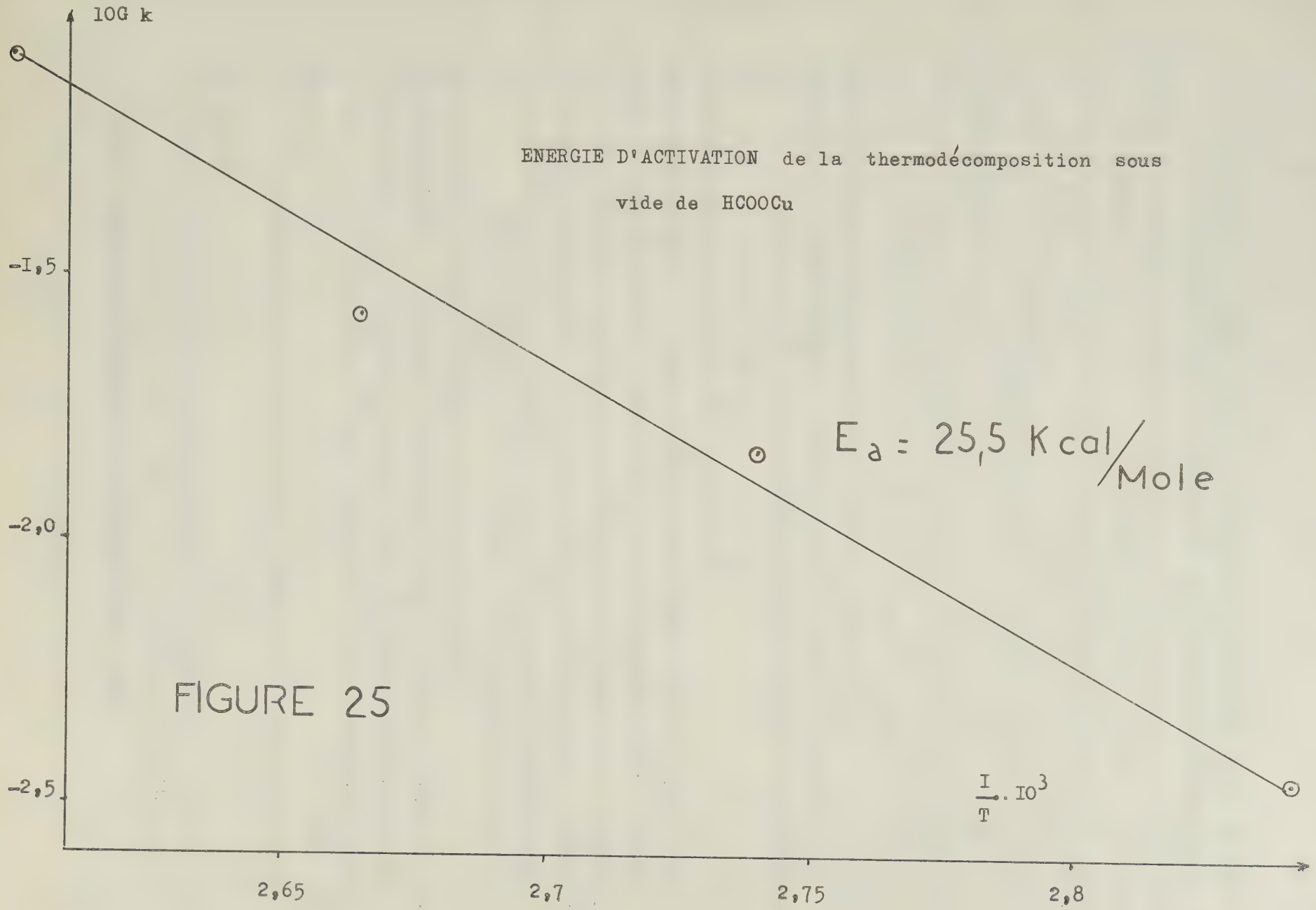
Les diagrammes de la figure 23, qui représentent la fraction décomposée en fonction du temps à diverses températures expriment graphiquement les résultats. La décomposition débute très vite, la période initiale est toujours très courte. La vitesse de réaction croît ensuite jusqu'à 90 % de la réaction puis décroît assez rapidement. La forme des courbes nous a incité à voir si elles vérifient la relation cinétique:

$$\log x = kt \qquad \text{(IV,b)}$$

La figure 24 montre que cette relation est valable pour des taux de décomposition compris entre 0,2 et 0,8 environ. Le Tableau ci-dessous résume les résultats trouvés.

Température		77	91	102	111,5
domaine de validité de la loi IV,b	limite sup.	0,75	0,8	0,75	0,8
	limite inf.	0,2	0,2	0,2	0,2
k min^{-1}		0,0032	0,015	0,027	0,082
log k		-2,495	-1,82	-1,57	-1,085

La variation du logarithme de la vitesse spécifique, k, en fonction de l'inverse de la température absolue, nous permet de



ENERGIE D'ACTIVATION de la thermodécomposition sous vide de HCOOCu

FIGURE 25

calculer l'énergie d'activation du phénomène. Nous trouvons 25,5 Kcal/Mole/°C (fig.25).

Interprétation théorique :

La décomposition du formiate cuivreux est autocatalytique, La loi cinétique observée de la forme $x = Ce^{kt}$ est identique à la relation III,6 (chapitre III) obtenue par GARNER en supposant la formation d'un germe à partir d'un autre déjà formé par un mécanisme en chaînes ramifiées sans interférence entre les diverses chaînes. Une différence apparaît ici entre les deux décompositions.

S.S. STONE (62), au cours d'une conférence faite au récent Congrès d'Amsterdam sur la réactivité des solides, dit que la théorie de GARNER sur les réactions autocatalytiques s'interprète comme le résultat de la propagation plus rapide de la réaction le long des joints de grains et des dislocations à l'intérieur du réseau cristallin. SMEKA (63) et PROUT et TOMPKINS (64) ont démontré la formation de fissures à l'intérieur des édifices cristallins en décomposition. FINCH, JACOBS et TOMPKINS (65), au cours d'une étude de la dissociation de l'oxalate d'argent dont ils cherchent à expliquer l'allure autocatalytique, concluent que l'énergie d'activation pour la formation de germes est élevée, excepté en certains points du cristal (failles, défauts du réseau). Ils montrent que la réaction doit commencer à certains endroits privilégiés. Le réseau cristallin de l'oxalate étant formé d'une succession de plans d'ions argent et oxalate, ils pensent que la réaction suit ces plans et lorsqu'elle rencontre un défaut dans le cristal, elle engendre une ramification vers un autre plan. Cette série de ramifications successives explique le caractère autocatalytique de la décomposition.

Pourtant PROUT et TOMPKINS (49), étudiant la dissociation du permanganate de potassium, en déduisent que l'apparition des dislocations dans le réseau cristallin n'est pas une cause

mais une conséquence de la ramification de la réaction. Ils concluent leur étude du mécanisme de décomposition en disant: il est probable que le produit de décomposition du permanganate perturbe la structure électronique des molécules adjacentes non décomposées. La molécule de permanganate subit des déformations qui sont maximales le long des plans de dislocation et la décomposition est ainsi favorisée. De telles déformations peuvent être transmises sur de faibles distances par induction; de cette manière un certain nombre de molécules associées à de tels plans deviennent potentiellement réactives. Un certain intervalle de temps s'écoule entre la création de telles conditions et la décomposition de ces molécules plus réactives. La surface produira des chaînes latérales perpendiculaires, puis des failles le long de ces chaînes et le phénomène se répètera jusqu'à ce qu'une telle chaîne s'interrompe en en rencontrant une autre.

La décomposition des formiates cuivrique et cuivreux pourrait être attribuée à un mécanisme semblable. La structure électronique des molécules de formiate peut être perturbée par la présence de cuivre. Cette déformation permet un rapprochement des ions et crée une dissymétrie dans la répartition spatiale des ions en favorisant l'organisation de groupes d'atomes, c'est-à-dire la naissance des molécules. L'influence du cation, pourrait se faire sentir, par induction, sur plusieurs molécules. Il se formerait donc un groupe réactif comprenant plusieurs molécules de formiate associées à un certain nombre d'atomes de cuivre constituant un germe de la réaction en chaîne. Cette association serait relativement stable, ce qui expliquerait que la réaction en chaînes ramifiées puisse évoluer assez lentement pour ne s'achever qu'en quelques dizaines d'heures.

Une différence subsiste entre les deux décompositions. Les chaînes produites au cours de la dissociation du formiate cuivrique sont interrompues par un mécanisme de frittage des germes de cuivre, celles obtenues au cours de la thermolyse du formiate cuivreux ne le sont pas. Il faut peut-être voir ici l'influence du

réseau cristallin du formiate cuivreux qui peut favoriser la dispersion des germes de cuivre et donc retarder le frittage de ceux-ci. Ce retard est souligné par les résultats de l'analyse thermique différentielle puisque le phénomène exothermique observé a lieu en fin de dissociation.

Chapitre V

EVOLUTION TEXTURALE DU FORMIATE CUIVRIQUE AU COURS DE SA DECOMPOSITION ET ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOCIATION DU FORMIATE CUIVRIQUE TETRAHYDRATÉ

Les études précédentes ont mis en évidence le caractère autocatalytique de la thermolyse des formiates cuivreux et cuivrique. La présence de failles et de dislocations peut jouer un rôle important dans la décomposition de ces solides. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'évolution de la surface spécifique tout au long de la dissociation du formiate cuivrique anhydre.

Dans le même esprit, nous avons également étudié la cinétique de décomposition du formiate hydraté. Le départ d'eau, qui en est la première étape, doit perturber profondément l'état cristallin du formiate anhydre engendré et créer des défauts dont le rôle peut être ainsi précisé.

A - ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE DU FORMIATE CUIVRIQUE AU COURS DE DECOMPOSITION

1- Mesure des surfaces par la méthode B.E.T.

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des surfaces spécifiques, la plus satisfaisante semble être la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLIER appelée "méthode B.E.T." (66). Elle consiste en une détermination de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide étudié, à une température voisine du point d'ébullition de l'adsorbat. Le problème de la mesure de surface se ramène à la détermination, sur l'isotherme, du point correspondant à une

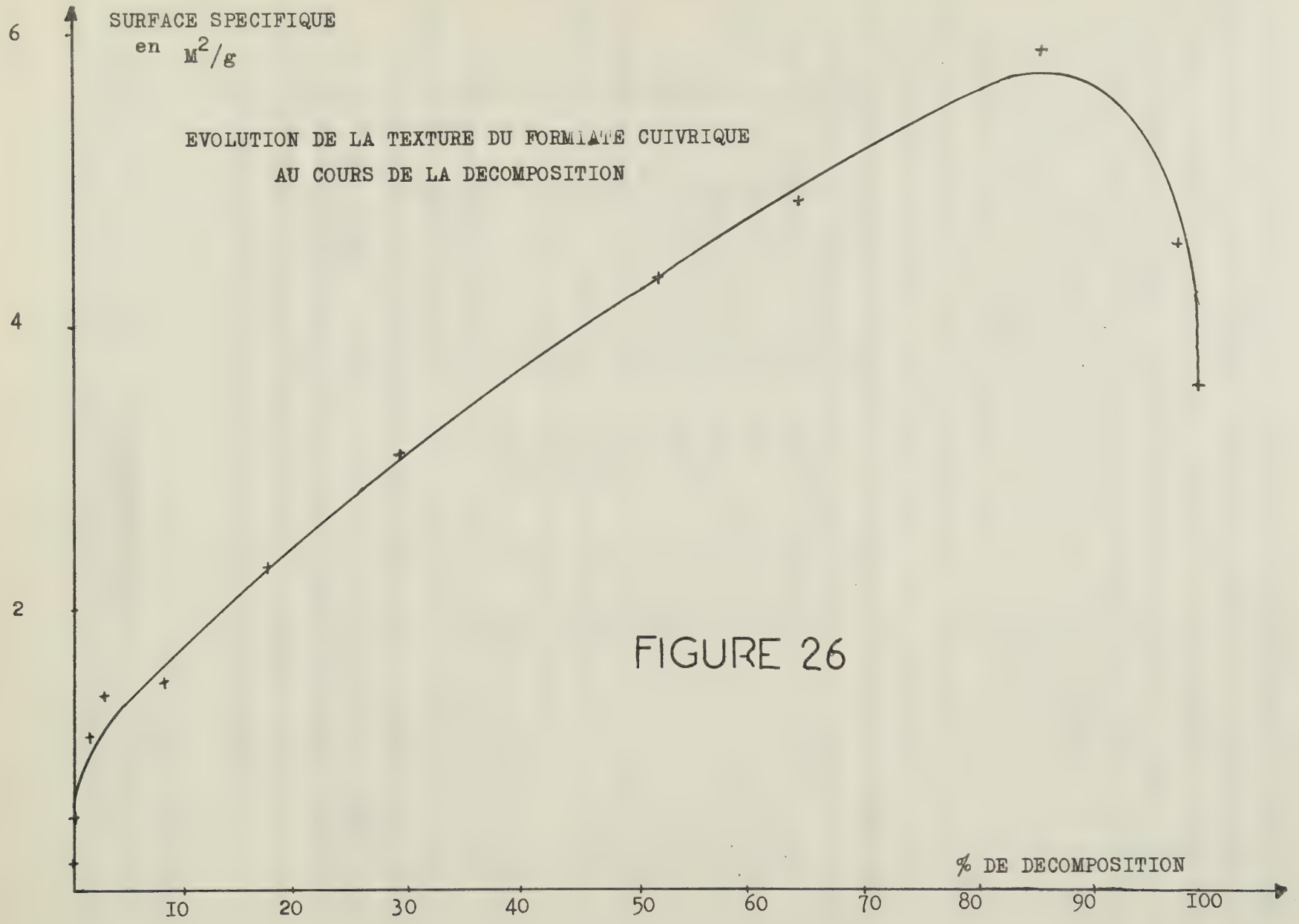

SURFACE SPECIFIQUE
en M^2/g
EVOLUTION DE LA TEXTURE DU FORMIATE CUIVRIQUE
AU COURS DE LA DECOMPOSITION
6
4
2
% DE DECOMPOSITION
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

FIGURE 26

Tableau XII

Temps de chauffe en heure	% de réaction	Surface totale en m^2	Surface spécifique m^2/g
0	0	2,3	0,23
1,30	0	5,5	0,55
3	1,6	10	1,1
5	3,0	14	1,4
7	8,0	14	1,5
9	31,5	24	3,2
11,15	65	28	4,8
13,05	86	30	6,0
14,50	98	23	5,5
16,50	100	19	4,6
18,50	100	15	3,6

couche unimoléculaire adsorbée complète. L'adsorbat employé ici est de l'azote. La mesure de surface est faite par une méthode volumétrique (67)(68).

2- Evolution de la surface au cours de la décomposition

Nous plaçons 10 g de formiate cuivrique dans une ampoule en pyrex que nous pesons avec son contenu. Après avoir fait le vide, nous chauffons à 140°C pendant 2 heures. Nous laissons refroidir et pesons l'ampoule ce qui nous permet de connaître la perte de poids donc l'avancement de la réaction. Après avoir mesuré la surface nous recommençons l'opération jusqu'à cessation de toute variation de poids de l'ampoule.

Le Tableau XII résume cette série d'opérations.
La figure 26 exprime graphiquement les résultats. La surface croît presque jusqu'au terme de la décomposition, mais cette croissance est limitée (le maximum de surface spécifique est de $6 m^2/g$ soit 26 fois la surface initiale). Remarquons cependant qu'elle est rapide pendant la période initiale de la dissociation (la surface a décuplé pour un taux de décomposition un peu inférieur à 10 %). Or, nous avons vu au chapître précédent que l'apparition de réactions en chaînes ramifiées selon PROUT et TOMPKINS (64) est favorisée par la présence de plans de dislocation dans le réseau cristallin. Il semble bien au vu des résultats ci-dessus qu'avant que ne démarre la réaction autocatalytique (taux de décomposition inférieur à 10 %) il se produit une fragmentation ou une fissuration des cristaux de formiate, ce qui ne peut manquer de créer un état superficiel particulier qui doit favoriser la dispersion des germes de la réaction. Cette dispersion est en effet une condition nécessaire pour que la réaction autocatalytique se poursuive puisque nous avons vu que le frittage était la cause de l'interruption des chaînes engendrées. Ce frittage est d'ailleurs confirmé par la décroissance de la surface spécifique observée en fin de décomposition (taux de décomposition supérieur à 90 %) bien que la tempéra-

ture de la thermolyse (140°C) soit relativement basse.

3- Surfaces de divers échantillons avant et après décomposition

L'utilisation de cette même technique volumétrique nous permet de comparer les surfaces des produits de départ.

	Numéro de référence	S m^2/g
Formiate issu du carbonate	F_1	0,2
Formiate anhydre issu du tetrahydrate	F_2	1,6
Mélange formiate de cuivre + cuivre	F_3	0,4

Ces trois échantillons F_1, F_2, F_3 ont été décomposés à diverses températures sous vide jusqu'au terme final de décomposition. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

		140°C pendant 1 nuit	150°C pendant 8 heures	190°C pendant 2 heures
Surfaces en m^2/g	F_1	2,3	2,5	0,1
	F_2	1	2	0,2
	F_3	0,4	-	0,1

Surtout après décomposition à 190°C, les surfaces spécifiques des produits finaux sont faibles. Ceci est en accord avec notre hypothèse selon laquelle l'interruption des chaînes résulte du frittage des germes de cuivre actif.

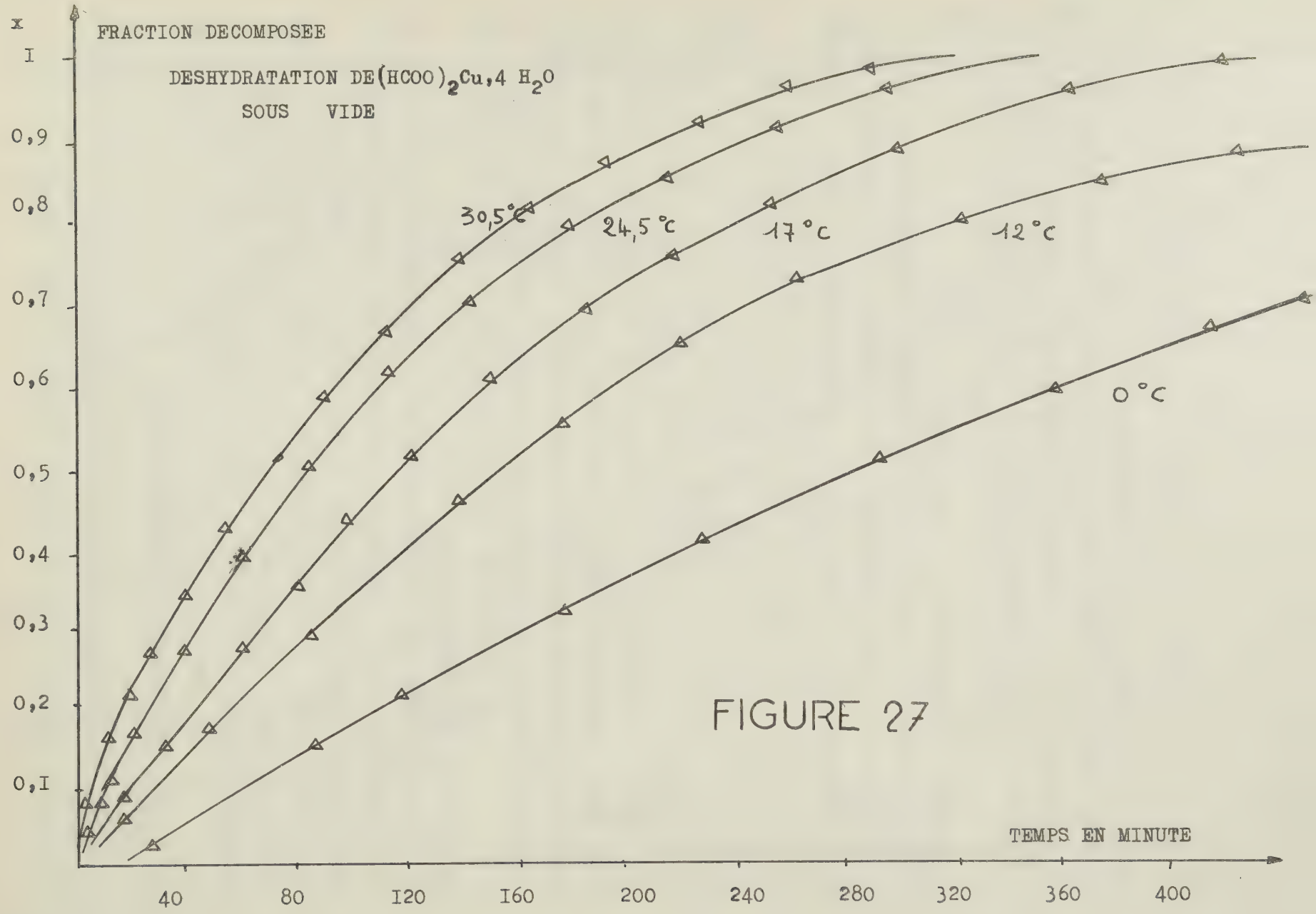

x
FRACTION DECOMPOSEE
DESHYDRATATION DE $(HCOO)_2Cu,4\ H_2O$
SOUS VIDE
I
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,I
30,5°C
24,5 °C
17 °C
12 °C
0 °C
TEMPS EN MINUTE
40
80
I20
I60
200
240
280
320
360
400

FIGURE 27

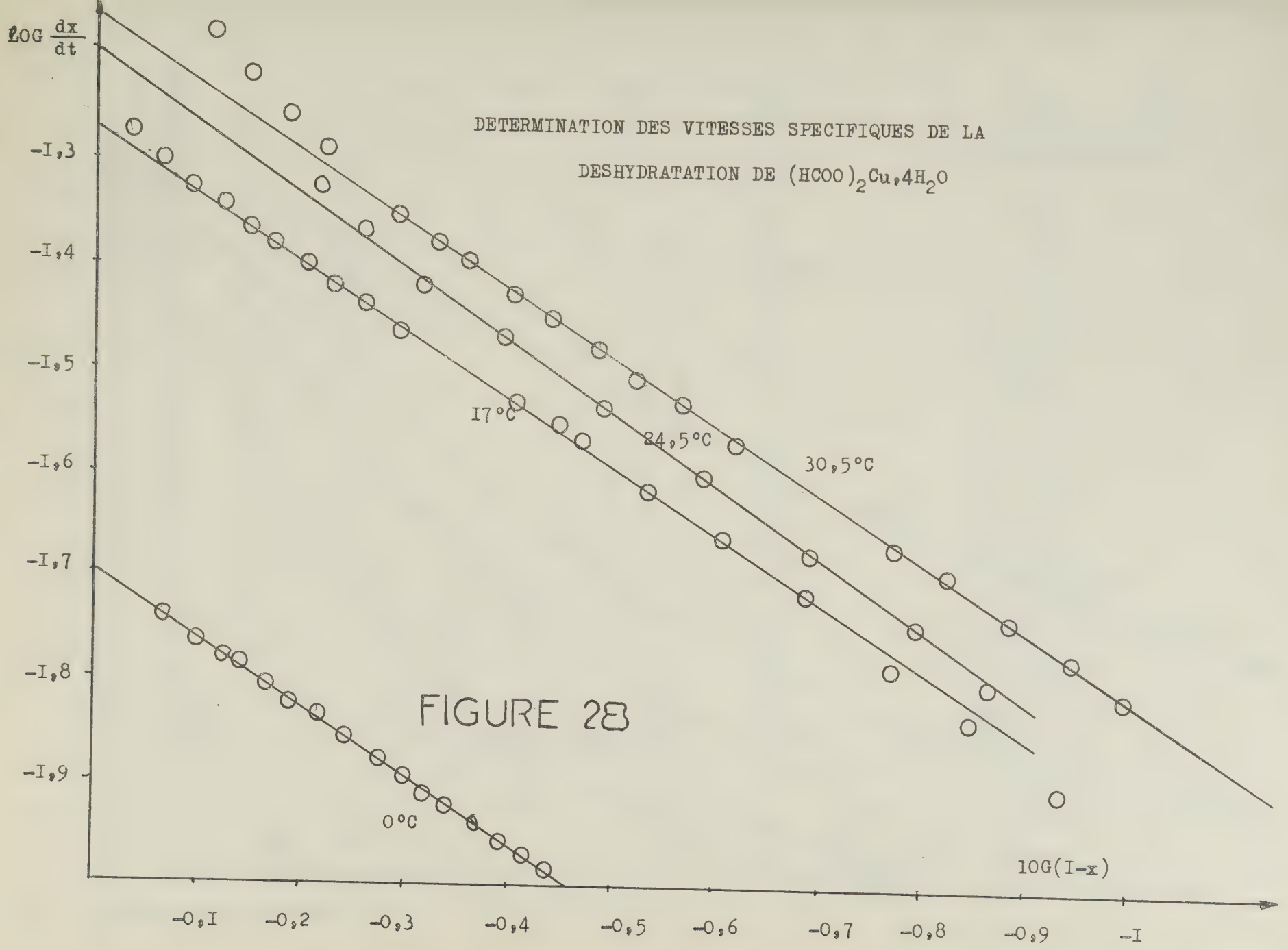

DETERMINATION DES VITESSES SPECIFIQUES DE LA
DESHYDRATATION DE $(HCOO)_2Cu,4H_2O$
LOG $\frac{dx}{dt}$
-I,3
-I,4
-I,5
-I,6
-I,7
-I,8
-I,9
I7°C
24,5°C
30,5°C
0°C
LOG(I-x)
-0,I
-0,2
-0,3
-0,4
-0,5
-0,6
-0,7
-0,8
-0,9
-I

FIGURE 28

B - ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU FORMIATE CUIVRIQUE TETRAHYDRATE

1- Cinétique de déshydratation

Les travaux cinétiques effectués jusqu'ici ont mis en évidence un certain nombre d'effets perturbateurs qui masquent, ou tout au moins déforment, l'allure du processus de déshydratation des solides. D'après RAZOUX (70) la diffusion des gaz à travers les failles, les clivages ou les pores des cristallites a une influence sur la vitesse de dissociation. Selon HINSHELWOOD (71) cette inhibition est associée à une adsorption de la phase gazeuse sur le solide formé.

Pour limiter le plus possible ces effets parasites,les conditions expérimentales ont été définies avec rigueur dans l'appareil thermogravimétrique sous pression réduite. Le formiate placé dans une large nacelle à fond plat, est réparti en une couche mince et uniforme de 1 millimètre. Le produit étant instable à température ambiante sous vide, nous opérons d'une manière particulière. Le formiate est placé dans la balance et mis en température, puis lorsque celle-ci est atteinte, on fait le vide. L'eau qui se dégage est condensée dans un piège contenant de l'azote liquide, qui amène sa tension de vapeur à 10^{-20} mm de Hg.
Les diagrammes de la figure 27 qui représentent la perte de poids en fonction du temps, expriment graphiquement les résultats. Sur ces courbes nous n'observons pas de palier de changement de pente révélant le passage par le dihydrate.

La déshydratation ne présente pas de période d'induction. Sa vitesse est régulièrement décroissante. L'ordre de la réaction a été déterminé par la méthode différentielle décrite par BACHELARD (1), en portant le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la quantité non décomposée (fig.28).

Le Tableau XIII rassemble les résultats obtenus.

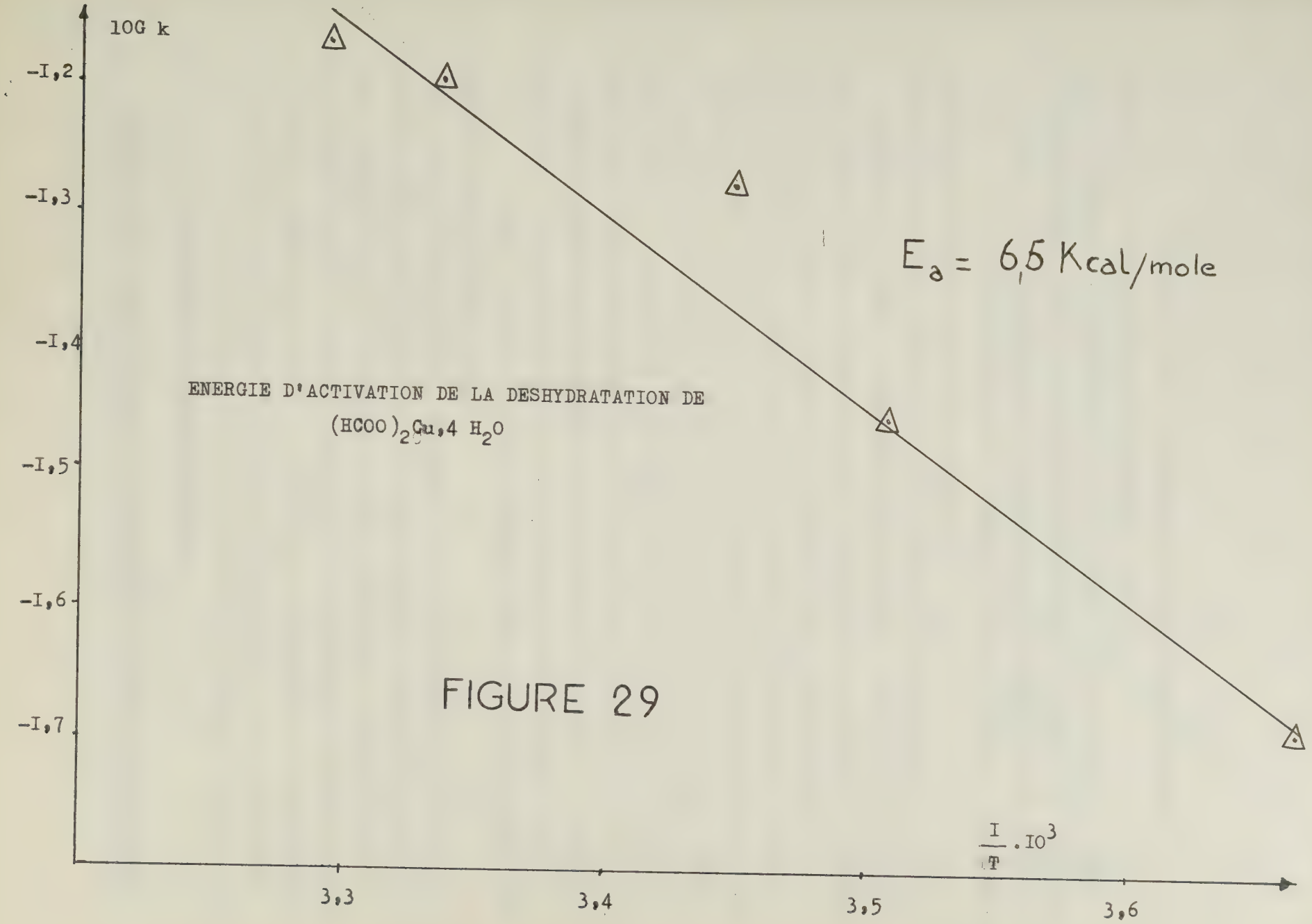

10G k
-I,2
-I,3
-I,4
-I,5
-I,6
-I,7
E_a = 6,5 Kcal/mole
ENERGIE D'ACTIVATION DE LA DESHYDRATATION DE
$(HCOO)_2Cu,4\ H_2O$
$\frac{I}{T} . IO^3$
3,3
3,4
3,5
3,6

FIGURE 29

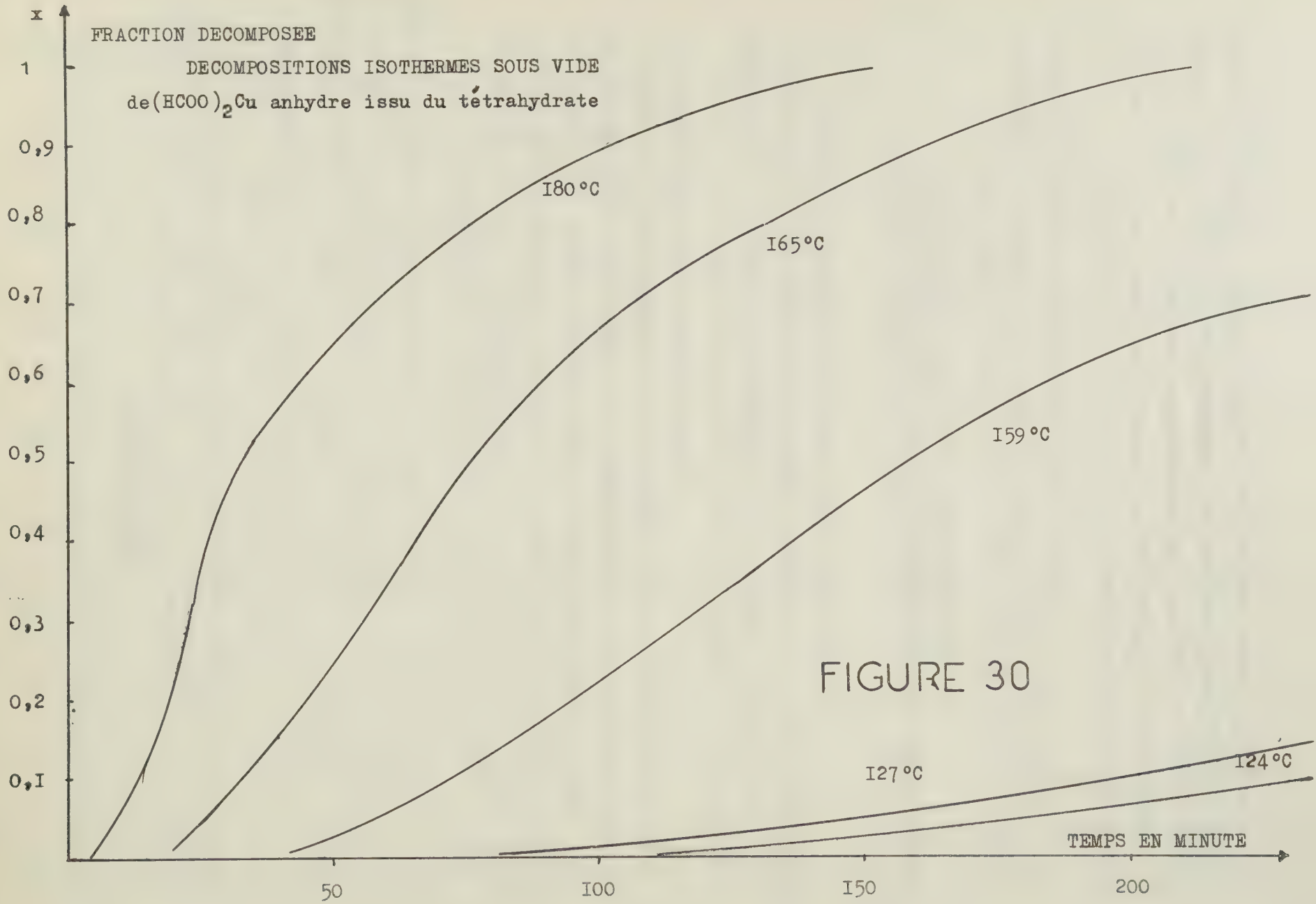

x
FRACTION DECOMPOSEE
DECOMPOSITIONS ISOTHERMES SOUS VIDE
de(HCOO)2Cu anhydre issu du tétrahydrate
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
180 °C
165 °C
159 °C
127 °C
124 °C
TEMPS EN MINUTE
50
100
150
200

FIGURE 30

Tableau XIII

Température	0	12	17	24,5	30,5
Période d'ordre constant	0,45 à 0,85	0,30 à 0,85	0,30 à 0,80	0,4 à 0,85	0,50 à 0,90
ordre	0,64	0,68	0,67	0,65	0,66
log k	- 1,69	- 1,45 .	- 1,26	- 1,20	- 1,17

L'ordre est sensiblement égal à 2/3. Ce résultat est en accord avec la théorie mathématique de la déshydratation d'un solide microcristallin avancée par MAMPEL (72) et BRADLEY, COLVIN et HUME (73). Chaque grain étant supposé sphérique, il faut interprêter cet ordre comme une progression à vitesse constante de l'interface réactionnelle de la surface vers le coeur selon des couches sphériques concentriques.

La vitesse spécifique varie en fonction de la température selon l'équation d'ARRHENIUS. Aux valeurs de k figurant au Tableau XIII, correspond une énergie d'activation E=6,5 Kcal/mole/ 0°C calculée d'après le diagramme de la figure 29.

2- Etude cinétique de la décomposition du formiate cuivrique anhydre issu de la déshydratation

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que celles décrites au chapître III. Nous observons aussi l'apparition d'un miroir de cuivre sur les parois de la nacelle.

L'étude cinétique a été faite dans un domaine de température de 60° environ. Les courbes de la figure 30 traduisent l'évolution de la fraction décomposée en fonction du temps pour chacune des températures choisies. On remarque immédiatement qu' elles ne sont pas symétriques par rapport au point d'ordonnée 0,5.

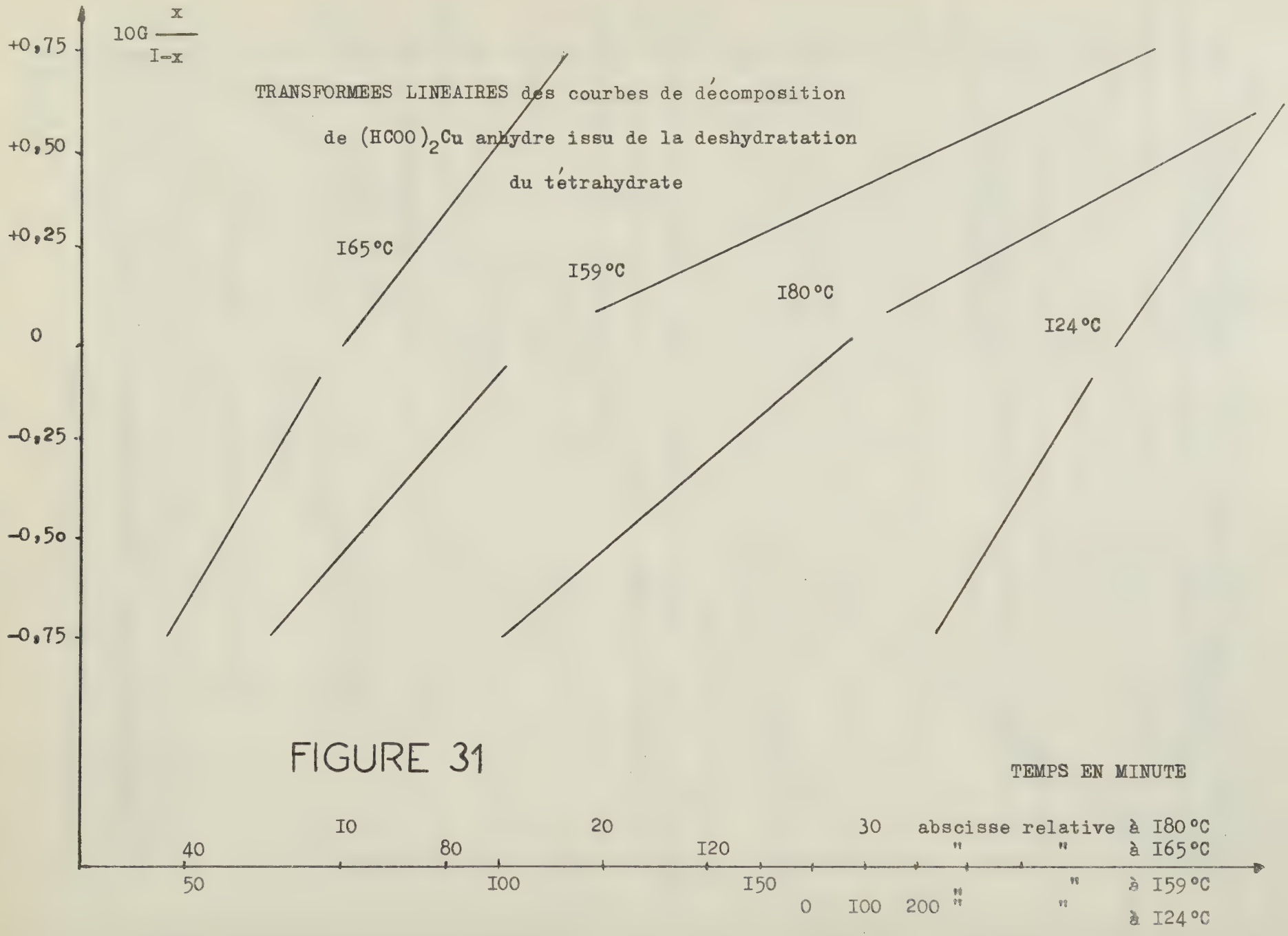

$10G\frac{x}{1-x}$
+0,75
+0,50
+0,25
0
-0,25
-0,50
-0,75
TRANSFORMEES LINEAIRES des courbes de décomposition
de $(HCOO)_2Cu$ anhydre issu de la deshydratation
du tétrahydrate
165°C
159°C
180°C
124°C
TEMPS EN MINUTE
10
20
30
40
80
120
50
100
150
0
100
200
abscisse relative à 180°C
" " à 165°C
" " à 159°C
" " à 124°C

FIGURE 31

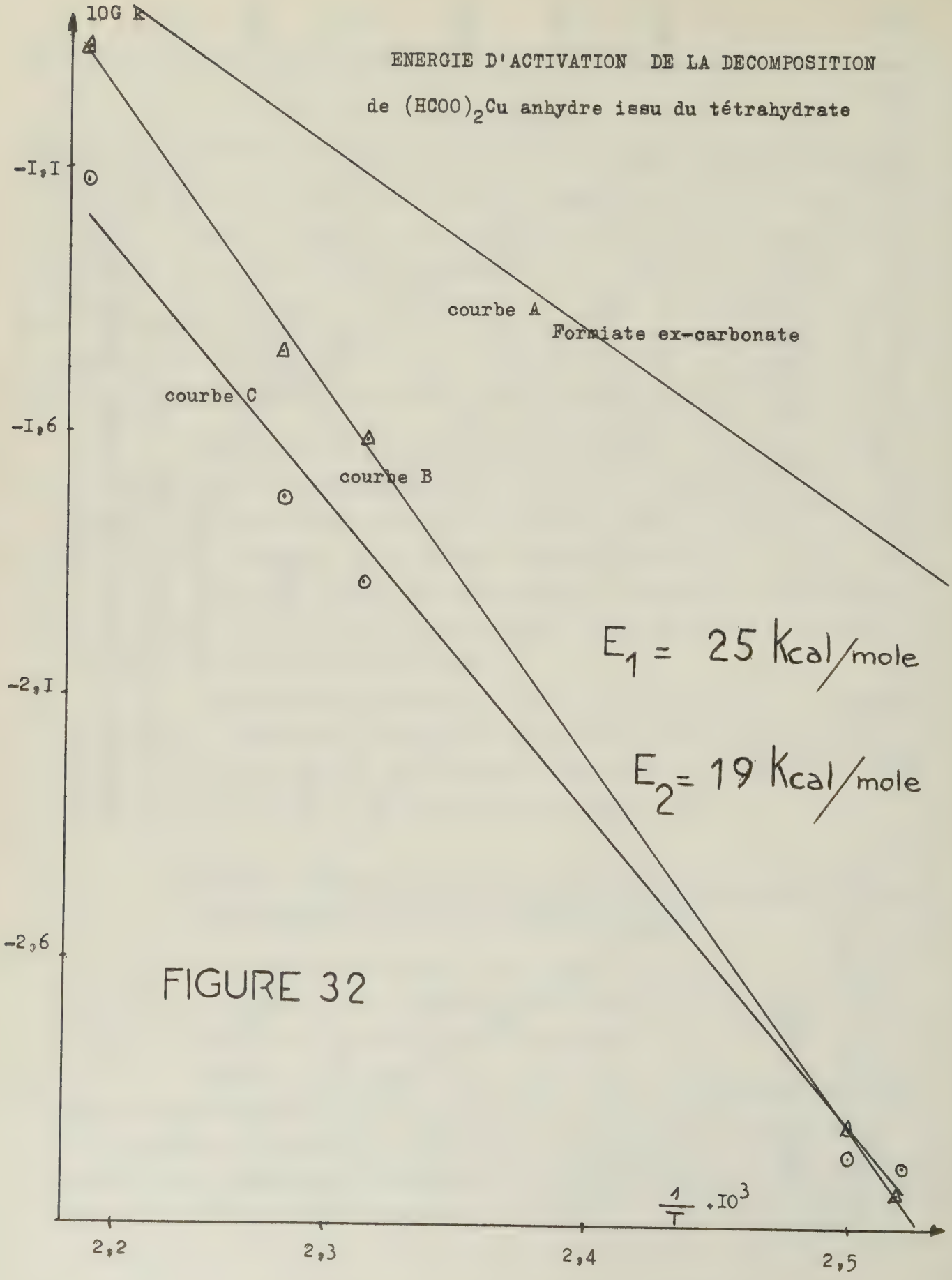

ENERGIE D'ACTIVATION DE LA DECOMPOSITION
de $(HCOO)_2Cu$ anhydre issu du tétrahydrate
log R
-I,I
-I,6
-2,I
-2,6
courbe A
Formiate ex-carbonate
courbe B
courbe C
$E_1 = 25$ Kcal/mole
$E_2 = 19$ Kcal/mole
$\frac{1}{T} .10^3$
2,2
2,3
2,4
2,5

FIGURE 32

Cette décomposition présente elle aussi le caractère autoaccéléré mais les droites obtenues lorsqu'on porte $\log \frac{x}{1-x}$ en fonction de t (figure 31) présentent une différence de pente en ce point.

Le Tableau XIV rassemble les résultats.

Tableau XIV

Température	124	127	159	165	180
k'_1 en min^{-1}	0,0009	0,0012	0,026	0,035	0,13
domaine de validité lim.sup.	0,45	0,45	0,50	0,45	0,50
domaine de validité lim.inf.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
k''_1 en min^{-1}	0,0010	0,0011	0,013	0,019	0,076
domaine de validité lim.sup.	0,80	0,80	0,85	0,85	0,80
domaine de validité lim.inf.	0,50	0,50	0,55	0,50	0,55
$\log k'_1$	-2,98	-2,90	-1,57	-1,46	-0,87
$\log k''_1$	-3,04	-2,97	-1,88	-1,77	-1,12

Aux valeurs de k'_1 et k''_1 figurant dans ce Tableau, correspondent des énergie d'activation de 25 et 19 Kcal/Mole/ °C calculées à partir de diagrammes de la figure 32 (courbes B et C).

Sur cette même figure, nous avons tracé (courbe A) les variations du logarithme k_1 en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la décomposition du formiate cuivrique F_1, issu du carbonate. Dans le domaine de température considéré on constate que les valeurs des constantes de ramification des chaînes k'_1 et k''_1 sont inférieures à celles

k_1 obtenues lors de la décomposition du formiate F_1. D'autre part à 50 % de dissociation de F_2 la constante de ramification k'_1 change de valeur .

Pour expliquer les écarts entre les résultats, il faut tenir compte de deux facteurs :

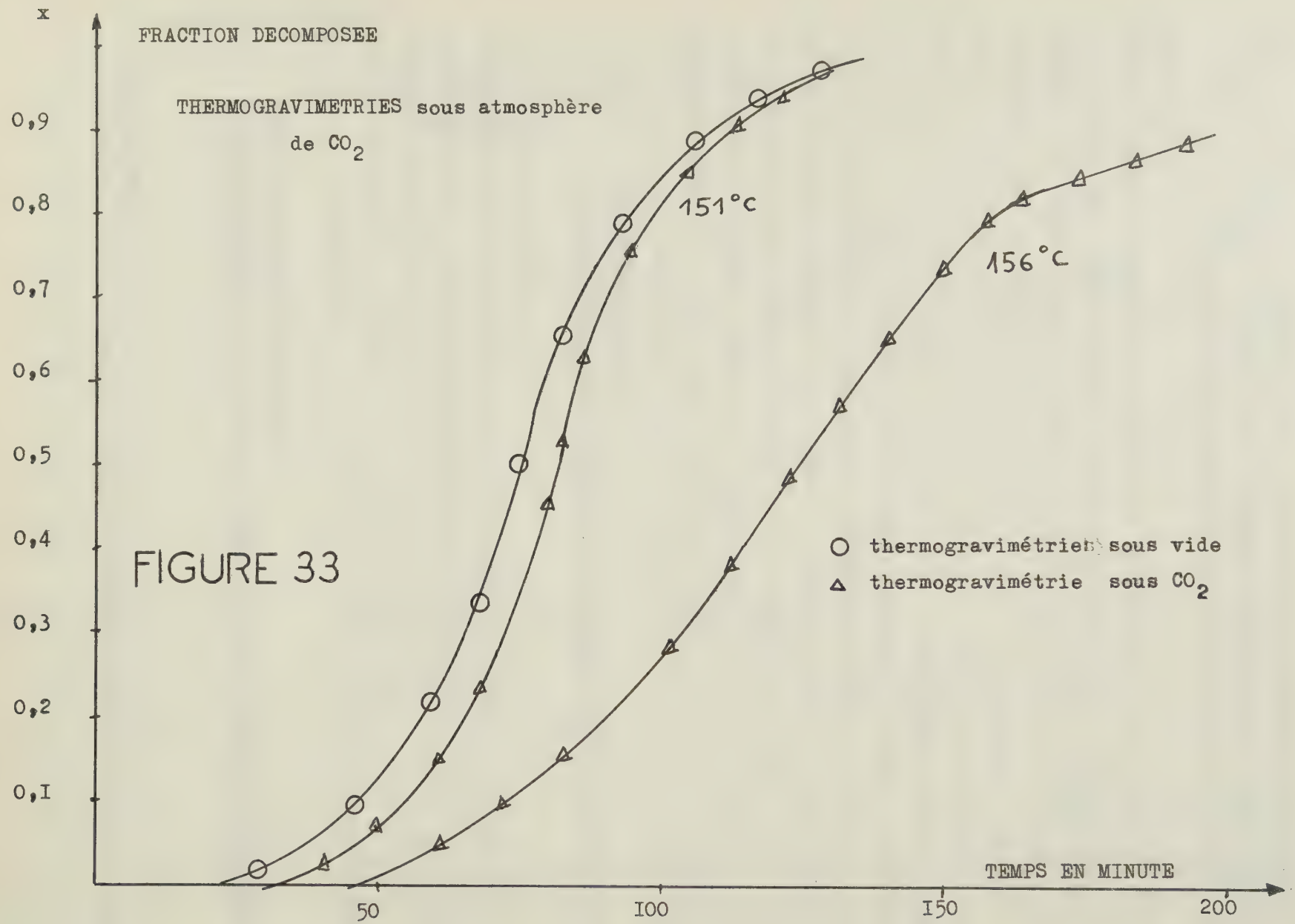
a- Le diamètre des particules F_2 issues de la déshydratation du tétrahydrate en 8 fois plus faible que celui des particules F_1. En effet on peut estimer raisonnablement que le rapport des surfaces mesurées est égal à l'inverse du diamètre des particules, en considérant celles-ci comme sphériques (74).

b- Le solide F_2 obtenu après déshydratation présente certainement des dislocations importantes du fait des tensions internes qui doivent se créer au moment du départ de l'eau et du réarrangement qui s'ensuit.

Interprétation de la cinétique de décomposition des échantillons F_2

La décomposition observée étant autocatalytique, nous pensons que l'interprétation donnée au cours du chapître IV reste valable. Mais la surface des échantillons F_2 est plus désorganisée que celle des échantillons F_1 . Il y a donc plus de germes promoteurs de la réaction. Comme le diamètre des particules F_2 est inférieur à celui des particules F_1, ces germes sont plus proches les uns des autres sur la surface de F_2 qu'ils ne le sont sur celle de F_1. Pendant la période initiale ($x < 0,15$) leur frittage est d'autant plus accentué. Nous avons moins de germes présents dans le solide au moment où débute la réaction en chaînes ($x = 0,15$). La vitesse de décomposition est donc plus faible pour F_2 que pour F_1.

Mais ce raisonnement est incomplet car il n'explique pas le changement des valeurs de k'_1 pour $x = 0,5$. Il faut admettre que pour les échantillons F_2, la première partie de la décomposition ($x < 0,5$) a lieu surtout dans la partie du cristal qui est la plus


x
FRACTION DECOMPOSEE
THERMOGRAVIMETRIES sous atmosphère de CO_2
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,I
151°c
156°c
FIGURE 33
thermogravimétrie sous vide
thermogravimétrie sous CO_2
TEMPS EN MINUTE
50
I00
I50
200

désorganisée et qu'ensuite elle se propage dans les régions mieux cristallisées.

C - DECOMPOSITIONS ISOTHERMES DU FORMIATE CUIVRIQUE EX-CARBONATE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

BACHELARD (1) a montré l'action du gaz carbonique sur la dissociation du formiate de Nickel. Nous mêmes avons noté l'influence de ce gaz au cours de la thermolyse du formiate F_1 (chapitre 2). Aussi avons nous estimé nécessaire d'entreprendre l'étude cinétique de la décomposition du formiate de cuivre ex-carbonate en présence de CO_2 et H_2O.

1- Décomposition du formiate cuivrique sous atmosphère de gaz carbonique

Une thermogravimétrie effectuée à 156°C sous 760 mm de pression de CO_2, issu d'une bouteille de gaz carbonique comprimé commercial, montre (figure 33, courbe I) que la dissociation conserve son allure autocatalytique. Par comparaison avec une thermolyse faite sous vide à 151°C (fig. 31 courbe III) on voit que la période initiale est notablement augmentée et que la période finale ($x > 0,8$) présente un brusque ralentissement. Le gaz carbonique utilisé contenant environ 1 % d'O_2, nous avons pensé que les phénomènes observés pouvaient lui être imputés. Nous avons alors opéré avec du gaz carbonique pur. Pour ce faire, on décompose par la chaleur, dans l'appareil de thermogravimétrie, du bicarbonate de sodium RP, après l'avoir dégazé pendant 24 heures sous un vide de 10^{-4} mm de Hg. Une coupelle, remplie d'anhydride phosphorique et placée dans le coffre de la balance élimine les traces d'eau présentes.

Une décomposition faite à 151°C sous 200 mm de CO_2 pur (courbe II fig.33) montre que l'oxygène était bien l'agent perturbant puisque les courbes II et III sont pratiquement confondues.

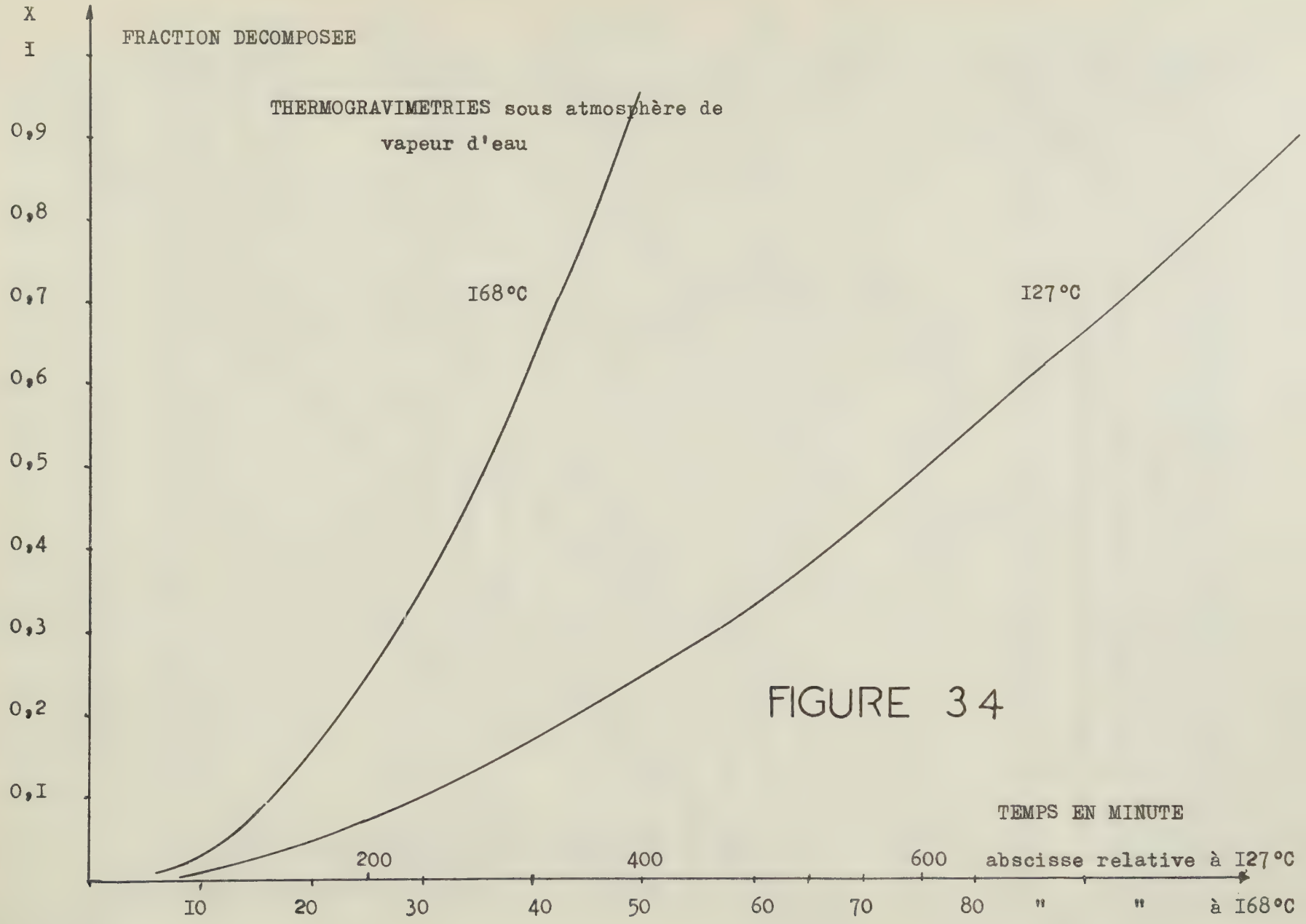

X
I
FRACTION DECOMPOSEE
THERMOGRAVIMETRIES sous atmosphère de
vapeur d'eau
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,I
I68°C
I27°C
TEMPS EN MINUTE
200
400
600
abscisse relative à I27°C
I0
20
30
40
50
60
70
80
"
"
à I68°C

FIGURE 34

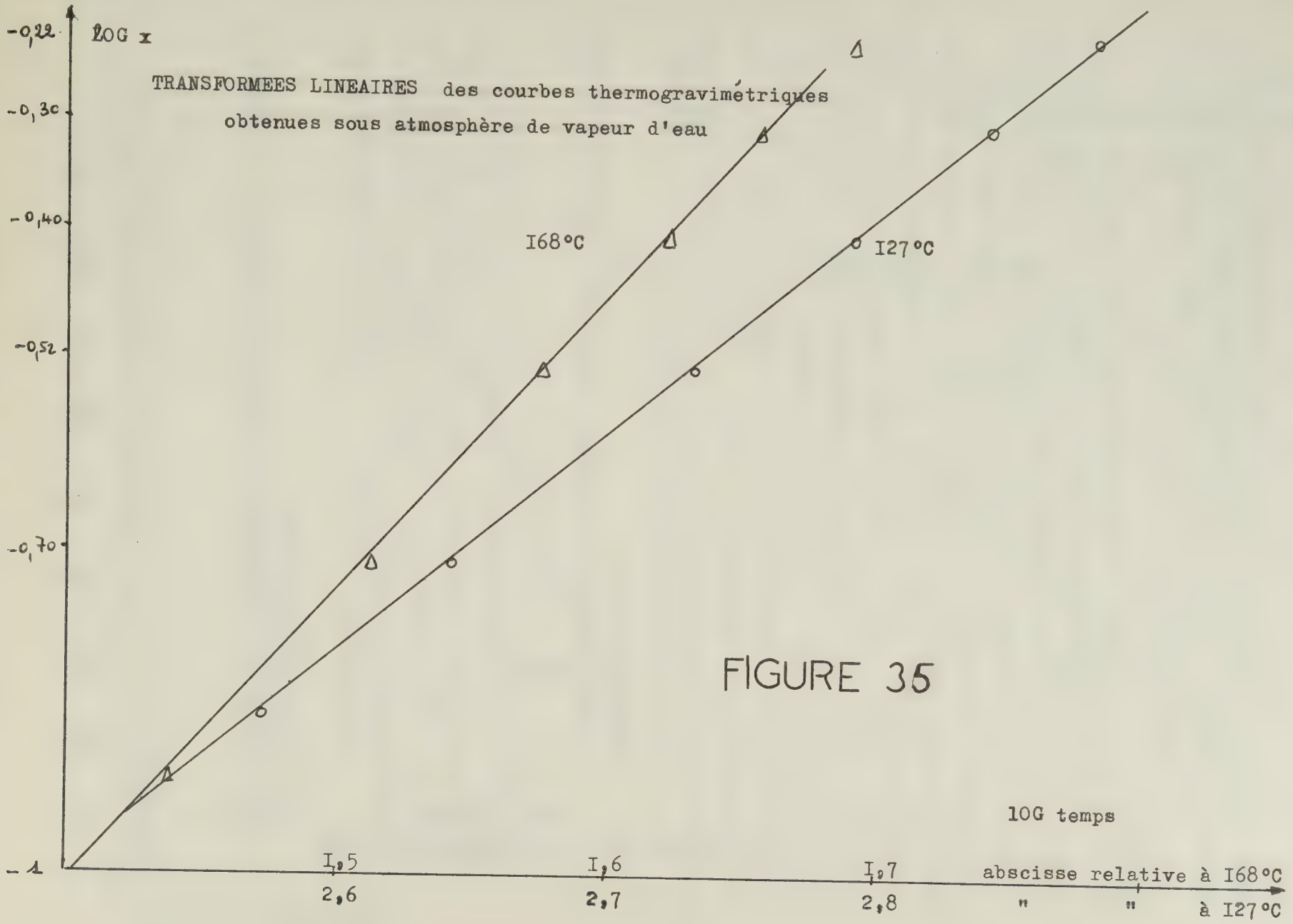

-0,22
LOG x
TRANSFORMEES LINEAIRES des courbes thermogravimétriques
obtenues sous atmosphère de vapeur d'eau
-0,30
-0,40
-0,52
-0,70
-1
I68°C
I27°C
I,5
2,6
I,6
2,7
I,7
2,8
10G temps
abscisse relative à I68°C
"
"
à I27°C

FIGURE 35

2- Décomposition du formiate cuivrique en présence de vapeur d'eau

Nous avons effectué des thermogravimétries à 127° et 168°C en maintenant dans l'appareil une pression de vapeur d'eau constante de 4,58 mm de mercure. La figure 34 donne les variations x de la fraction décomposée en fonction du temps. Ces thermolyses obéissent à la loi cinétique

$$\log x = n \log t + C^{te}$$

sur environ 60 % de la réaction, comme le montrent les transformées linéaires de la figure 35. La réaction n'est donc pas autocatalytique dans ces conditions. L'ordre n varie avec la température, étant de 2 à 127°C et 2,8 à 168°C.

La différence essentielle entre la décomposition sous vide et sous vapeur d'eau est que, dans ce dernier cas, le produit final est Cu_2O. La formation de cet oxyde est inexplicable par un schéma réactionnel impliquant le passage sans transition du formiate au métal. Dans ce cas, en effet, les produits de réaction ne peuvent régir l'équilibre final du système. La seule éventualité qui se présente pour justifier l'équilibre au stade Cu_2O est l'oxydation du cuivre par l'eau, selon la réaction :

$$2\ Cu + H_2O \longrightarrow Cu_2O + H_2 \qquad (V,1)$$

qui admet pour constante d'équilibre à 130°C

$$K^{\circ}p = \frac{pH_2}{p_{H_2O}} = 4,5.10^{-10}$$

la variation d'énergie libre étant $\Delta G_{403} = + 17,33$ Kcal/mole (75)

Dans nos conditions expérimentales : prise d'essai de 120 mg et compte tenu du volume mort, la pression partielle d'hydrogène doit être, en fin de réaction, de 2 mm. Or, avec une pression partielle d'eau de 4,58 mm, l'équilibre ci-dessus ne tolère qu'une pression partielle d'hydrogène égale à :

$$4,58 \times 4,5.10^{-10} = 2.10^{-9} \text{ mm.}$$

La réaction (V,1) n'est donc pas possible dans ces conditions. On est alors amené à envisager une thermolyse en plusieurs étapes, mais le mécanisme proposé par KORNIENKO (16) :

$$(H\ COO)_2Cu \longrightarrow Cu\ O + CO + CO_2 + H_2$$

puis réduction de l'oxyde

$$Cu\ O + CO \longrightarrow Cu + CO_2$$

ne permet pas non plus d'expliquer l'action de l'eau. Par contre, si l'on admet, comme nous l'avons fait au chapître II, que la décomposition du formiate cuivrique engendre du formiate cuivreux, au début de la réaction selon :

$$(H\ COO)_2Cu \longrightarrow H\ COO\ Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (II,4)$$

il est logique de penser, étant donné que ce sel peut s'hydrolyser (ANGEL) (76), que nous avons la réaction supplémentaire:

$$2\ H\ COO\ Cu + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2\ H\ COOH \qquad (V,2)$$

Cette action de la vapeur d'eau montre également que le cuivre est bien responsable de l'allure autocatalytique de la thermolyse des formiates de cuivre puisque cette cinétique particulière n'est plus observée lorsque le métal n'apparaît pas au cours de la décomposition

RESUME ET CONCLUSIONS

Ce mémoire rend compte de l'étude du mécanisme de la décomposition des formiates cuivrique et cuivreux dans un domaine de température qui s'étend de 80 à 190°C environ. Les processus réactionnels ont pu être suivis grâce à l'adaptation à notre problème de techniques classiques telles que l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie.

La phase gazeuse a été analysée par chromatographie. Le pompage des gaz sous vide évite leur contact prolongé avec le cuivre, produit final de la réaction. Les mécanismes primaires de production de la phase gazeuse trouvés par cette méthode sont :

$$(H\,COO)_2\,Cu \longrightarrow Cu + H\,CO\,OH + CO_2 \qquad (II,3)$$

$$H\,COO\,Cu \longrightarrow Cu + \tfrac{1}{2}\,H\,CO\,OH + \tfrac{1}{2}\,CO_2 \qquad (IV,2)$$

L'acide formique se dissocie au contact du cuivre, ce qui conduit aux deux équations :

$$(H\,COO)_2\,Cu \longrightarrow Cu + 2\,CO_2 + H_2 \qquad (II,4)$$

$$H\,COO\,Cu \longrightarrow Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\,H_2 \qquad (IV,3)$$

Ces deux dernières réactions sont favorisées par une élévation de température et par un abaissement de la pression. La dissociation de l'acide formique s'observe surtout durant la période d'induction de la thermolyse. Cette étude montre l'importance des conditions opératoires sur la composition de la phase gazeuse.

KELLER et KOROSY(14)(15) opérant à une température de 200°C et dosant les gaz, après les avoir entrainés par un courant

d'azote, ont proposé le mécanisme (II,3) alors que KOHLSCHÜTTER, CHRISTEN (11) et BECUE (13) travaillant à plus de 200°C et sous faible pression ont observé surtout la réaction (II,4).
Nos résultats expliquent ces divergences.

Au cours de la thermolyse sous vide du formiate cuivrique, il se forme un produit volatil qui s'échappe du solide et va se décomposer sur les parois de la nacelle. Nous avons conclu, en accord avec KELLER et KOROSY (14), à la présence de formiate cuivreux quoique nos essais d'identification n'en apportent pas une preuve expérimentale irréfutable. Ce produit apparaît dès les premiers stades de la dissociation qui peuvent dès lors se schématiser par :

$$(H\,COO)_2\,Cu \longrightarrow H\,COO\,Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\,H_2 \qquad (II,5)$$

$$H\,COO\,Cu \longrightarrow Cu + CO_2 + \tfrac{1}{2}\,H_2 \qquad (IV,3)$$

L'analyse thermique différentielle sous courant d'azote permet de distinguer deux phénomènes au cours de la dissociation des formiates cuivrique et cuivreux. D'abord un stade endothermique, qui caractérise la thermolyse de ces deux composés suivi d'un stade exothermique relatif au frittage du cuivre produit.

Dans les conditions isothermes et sous vide, la décomposition du formiate cuivrique présente une allure autocatalytique régie par une loi cinétique de la forme:

$$\log \frac{x}{1-x} = kt + C^{te}$$

qui s'interprète à l'aide du concept formulé par GARNER (61) et repris par PROUT et TOMPKINS (49). Selon ce concept les germes propagateurs de la réaction se multiplient suivant un mécanisme en chaînes ramifiées. L'interférence entre les chaînes élimine une partie des germes. On définit ainsi une probabilité de ramification k_1 et une probabilité d'interruption des chaînes k_2 ne dépendant que du nombre de germes présents.

Les deux constantes sont reliées par l'équation :
(x : fraction décomposée)

$$k_2 = 2\, k_1\, x \qquad (\text{III, } 10)$$

Nous avons tout d'abord considéré que ce mécanisme était lié au seul caractère réducteur du cuivre, impliquant un stade intermédiaire proche du formiate cuivreux. La dissociation de ce composé est également justiciable d'un mécanisme en chaînes ramifiées. Le caractère autocatalytique de la dissociation des deux formiates s'explique par l'action du cuivre sur le formiate non décomposé. Un germe de cuivre, au cours de cette action, en engendre deux provoquant la multiplication des éléments propagateurs de la réaction. Mais si les chaînes obtenues au cours de la dissociation du formiate cuivrique sont interrompues par le frittage des germes de cuivre, celles produites au cours de la thermolyse du formiate cuivreux ne le sont pas. Il faut peut-être voir ici l'influence du réseau cristallin du formiate cuivreux qui peut favoriser la dispersion des germes et donc éviter leur frittage.

L'évolution texturale du formiate cuivrique au cours de sa décomposition montre que la réaction autocatalytique est conditionnée par la réalisation préalable d'un état de surface désorganisé. L'action du cuivre sur les molécules de formiate non décomposées est favorisée le long des plans de dislocation. Elle pourrait entrainer la formation de groupes réactifs comprenant plusieurs molécules de formiate associées à un noyau de cuivre. Cette association serait relativement stable et expliquerait que la réaction en chaînes ramifiées puisse évoluer très lentement durant plusieurs jours.

L'étude de l'influence du cuivre (produit "in situ" ou incorporé à la masse) sur la décomposition du formiate cuivrique prouve que plus le nombre de germes est grand, plus la dissociation est rapide. Notre étude tend à montrer que la probabilité de ramification des chaînes, n'est pas seulement fonction de la température, mais aussi de la distribution comme du nombre de germes à la

surface et des défauts cristallins du réactif solide. Le comportement, au cours de sa dissociation, du formiate cuivrique anhydre issu de la déshydratation du tétrahydrate vient à l'appui de ces conclusions et souligne l'importance de l'état d'organisation du réseau cristallin.

Enfin l'étude de la thermolyse du formiate cuivrique en présence de vapeur d'eau confirme d'une part l'action catalytique du cuivre et d'autre part, la formation intermédiaire du formiate cuivreux. En effet, dans une telle atmosphère la réaction n'est plus autoaccélérée et le terme final est l'oxyde cuivreux. Une telle évolution n'est explicable que par l'hydrolyse du formiate cuivreux intermédiaire, ce qui implique, par conséquent, l'absence de cuivre au cours de la décomposition.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.BACHELARD — Thèse Lyon 1958

(2) F.H. CONSTABLE — Proc.Cambridge Phil.Soc. 23, 432-37,(1926)

(3) " — Proc.Roy.Soc.(Londres) 107A, 255-269,(1925)

(4) " — " " " 107A, 270-279,(1925)

(5) RIBAN — Bull.Soc.Chim. 2, 108 ,(1882)

(6) G. BERTRAND — C.R. 177, 997-9 ,(1923)

(7) " — Bull.Soc.Chim. 35, 41-43 ,(1924)

(8) ZELINSKY — C.R. 177, 1041 ,(1923)

(9) E. MOND et C. HEBERLEIN, — J.Chem.Soc. 125, 1222 ,(1924)

(10) BLOOM — Nature 159, 539 ,(1947)

(11) KOHLSCHÜTTER et CHRISTEN, — Helv.Chim.Acta, 17, 1094 ,(1934)

(12) KAUFMAN — Ber. 49, 303 ,(1916)

(13) C. BECUE — Bull.Soc.Chim. M, 564 ,(1950)

(14) A. KELLER et KOROSY — Nature 160, 21-29 ,(1947)

(15) " " " 162, 580-2 ,(1948)

(16) KORNIENKO UKRAIN, Khim, Then 18, 579 ,(1952)

(17) " Inst.Chim.Ac.Sc. BSSR Recueil de travaux Scientifiques 5, 1 ,(1958)

(18) " TRUDY,KHIM FAK i Nauch Issledowatil INST.KHIM 18 , 63-74 ,(1957)

(19) E. ROFEIEV DOKL.ACAD.NAUK SSSR 52, 511 ,(1946)

(20) KANIEWSKAIA, SHEMIAKINA et BAMDASSE — Ber. 67, 1518 ,(1934)

(21) ZAPIETAL, JODLICKA, RUZICKA , — Chem.Listy 50,(2),304 ,(1956)

(22) KIRIYAMAR IBATOMO H. K.MATSUO — Acta Cryst. 7, 482 ,(1954)

(23) F. KOROSY (Tech,Univ. Budapest) ACTA.CHIM.ACAD.SCI.HUNG 13, 107-9 ,(1957)

(24) J. AMIEL C.R. 207, 1097 , (1938)
(25) C. VERGNEAU C.R. 233, 164 , (1951)
(26) J. AMIEL, J. PLOQUIN, J.A. DIXMIER, C.R. 232, 2097 , (1951)
(27) J. PLOQUIN et C. VERGNEAU, C.R. 232, 2439 , (1951)
(28) C. et Y. EYRAUD Cat. 50ième Exp. Soc. Fr. Phys. p.163, (1953)
(29) R. GOTON Thèse Lyon (1955)
(30) P. TURLIER Thèse Lyon (1959)
(31) R. ANTOLINI Thèse Lyon (1961)
(32) J-L. WEILL Thèse Lyon (1960)
(33) B. CLAUDEL, M. PERRIN et Y. TRAMBOUZE, C.R. 252, 107, (1961)
(34) C. MAZIERES C.R. 248, 2990 , (1959)
(35) C. MAZIERES C.R. 249, 540 , (1959)
(36) FOERSTER "Electrochemie wässriger lösungen Leipzig p.473 , (1923)
(37) LASSIEUR, Electroanalyse rapide, Paris p. 78 , (1927)
(38) G. CHARLOT et D. BEZIER "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale" Masson et Cie Paris p.414, (1949)
(39) F.P. TREADWELL, Manuel de Chimie Analytique Tome II p. 576, (1939)
(40) PUDDINGTON, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 16, 592 , (1944)
(41) VAN DE CRAATS Ann.Chem.Acta 14, 136 , (1956
(42) L. de MOURGUES et J. CAPONY, J.I.S.I.C. Paris (1961)
(43) J. GAUTHIER Thèse Paris (1958)
(44) D. GERVAIS Thèse Paris (1961)
(45) K.T. TAMARU Trans.Far.Soc.55, 1191 (1959)
(46) S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI et P.RUE Adv.in Catalysis 9 , 458 , (1957)
(47) J.H. PERRY Chemical Engeneer's Handbook p.90 , (1950)
(48) BIRCUMSHAWet EDWARS, J.of.Chem.Soc. 50, 1800 , (1950)
(49) PROUT et TOMPKINS Trans.Far.Soc. 40, 488 , (1944)
(50) GARNER "Chemistry of the Solid State" Butterworths Scientific Publications, 184 , (1959)
(51) GARNER et HAILES Proc.Roy.Soc. A 139, 576 , (1933)
(52) W.M.H. SACHTLER et J. FAHRENFORT , 2° Congrès International sur la Catalyse, Paris, (1960)

(53) BARRET Congrès International sur la réactivité des Solides, AMSTERDAM, (1960)

(54) CHRETIEN , Cours de Chimie Générale (Fac.PARIS)

(55) AMIEL Bull.Soc.Chim. 6, 1270 , (1939)

(56) M. NEHME Thèse Lyon (1960)

(57) J.D. HANAWALT,H.W. RHUM,et L.K. FREVEL, Ind.Eng.Chem.(Anal.Ed.) 10, 467 , (1938)

(58) E. CALVET et H. PRAT , Microcalorimétrie Masson Ed. Paris p. 30 et 49 , (1958)

(59) E. CALVET et H. PRAT Récents progrès en Microcalorimétrie Dunod Ed. Paris p. 64 , (1958)

(60) P.C. GRAVELLE Thèse Lyon (à paraître)

(61) E. CALVET et H. PRAT , Microcalorimétrie Masson Ed. Paris p.98 , (1958)

(62) F.S. STONE Congrès International sur la réactivité des solides, AMSTERDAM , (1960)

(63) SMEKA Phys. Z. 26, 707 , (1925)

(64) PROUT et TOMPKINS, Trans.Far.Soc. 40, 488 , (1944)

(65) FINCH,JACOBS et TOMPKINGS,J.Chem.Soc. 2055 , (1954)

(66) BRUNAUER,EMMET,TELLER, J.Amer.Chem.Soc. 60, 309 , (1938)

(67) S.J. TEICHNER Thèse Lyon (1950)

(68) Y. CARTERET Thèse Paris (1955)

(69) MACDONALD Trans.Far.Soc. 34, 979 (1938)

(70) RAZOUK et GREGG J.Chem.Soc. , p. 36 (1949)

(71) HINSHELWOOD , Kinetics of Chemical Change in gazeous system (1932)

(72) MAMPEL Z.Physikal Chem. A 187 43 et 235 (1940)

(73) BRADLEY,COLVIN et HUME, Proc.Roy.Soc. A 137,531, (1932)

(74) R. BERNARD,E. PERNOUX,S. TEICHNER, J.Chem.Phys. 49,147-156, (1952)

(75) U.S. BUREAU of MINES , Bulletin 542 , (1954)

(76) ANGEL J.Chem.Soc. 89, 345 , (1905)

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

I. Thermogravimétries..... 8
II. Analyse thermique différentielle..... 9
III. Détermination des spectres de diffraction X. 10
IV. Analyses chimiques 11
V. Préparation des matières premières 14

CHAPITRE II - ETUDE D'ENSEMBLE DU PROCESSUS REACTIONNEL

A. Thermogravimétries en montée linéaire de température 15
B. Analyse thermique différentielle..... 16
C. Analyse de la phase gazeuse 19
D. Essai d'identification du produit volatil... 21

CHAPITRE III- ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION SOUS VIDE DU FORMIATE ANHYDRE

A. Technique opératoire 25
B. Résultats expérimentaux 26
C. Essai d'interprétation théorique 29
D. Influence du cuivre sur la décomposition du formiate 33

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU FORMIATE CUIVREUX

A. Préparation 39
B. Détermination de structure aux rayons X 42
C. Essai de mesure de la chaleur de formation du formiate cuivreux 43
D. Etude de la décomposition thermique du formiate cuivreux 45

CHAPITRE V -

A. Etude de l'évolution de la surface du formiate cuivrique au cours de décomposition 54
B. Etude de la décomposition du formiate cuivrique tetrahydrate
1) Cinétique de déshydratation 57
2) Cinétique de décomposition..... 58

C. Décomposition du formiate cuivrique sous atmosphère contrôlée 61

RESUME et CONCLUSIONS 64

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA CATALYSE BIFONCTIONNELLE

Vu
Les Membres du Jury,

MM. PRETTRE

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Pour le Doyen
de la Faculté des Sciences
L'Assesseur
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 10 AVRIL 1962
Le Recteur
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS